

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

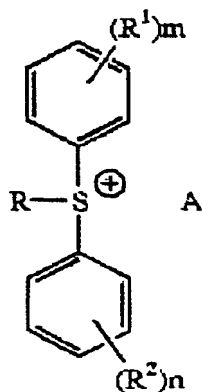
(10) 国際公開番号
WO 03/074509 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 311/16, 311/86, (72) 発明者; および
C08G 59/00, G03F 7/004 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石原 正巳 (ISHI-
HARA, Masami) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川越市 大
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10605 字的場 1 6 3 3 Saitama (JP). 浦野 洋治 (URANO, Yoji)
[JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川越市 大字的場 1 6 3 3
(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) Saitama (JP). 高橋 昌弘 (TAKAHASHI, Masahiro)
[JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川越市 大字的場 1 6 3 3
(25) 国際出願の言語: 日本語 Saitama (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 和光純薬工業株式会社 東京支店 (WAKO
PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.); 〒103-0023
(30) 優先権データ: 特願2002-56697 2002 年 3 月 4 日 (04.03.2002) JP 東京都 中央区 日本橋本町二丁目 1 番 7 号 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 和光純
薬工業株式会社 (WAKO PURE CHEMICAL INDUS-
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒540-8605 大阪府 大阪市中央
区 道修町三丁目 1 番 2 号 Osaka (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

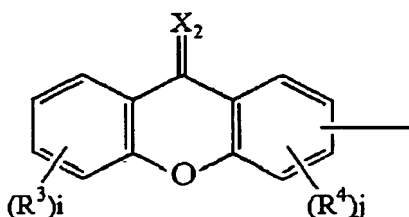
[続葉有]

(54) Title: HETEROCYCLE-BEARING ONIUM SALTS

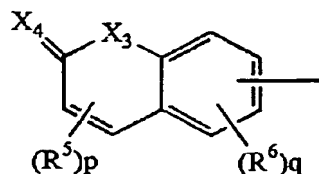
(54) 発明の名称: ヘテロ環含有オニウム塩



[1]



[2]



[3]

(57) Abstract: Heterocycle-bearing onium salts useful as cationic photopolymerization initiators or acid generators for chemically amplified resists, specifically, heterocycle -bearing sulfonium salts represented by the general formula [1] wherein R is a group represented by the general formula [2] or [3]: [1] [2] [3] or heterocycle-bearing onium salts represented by the general formula [35]: [35] wherein at least one of R²⁶ and R²⁷ is a group represented by the general formula [2] or [3].

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/074509 A1



NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

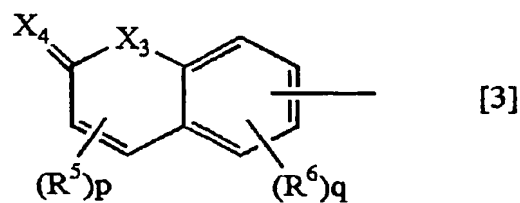
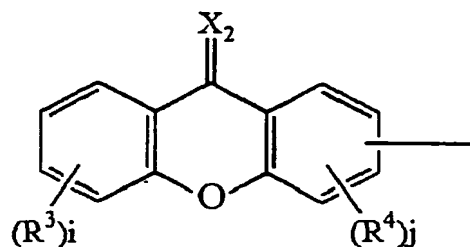
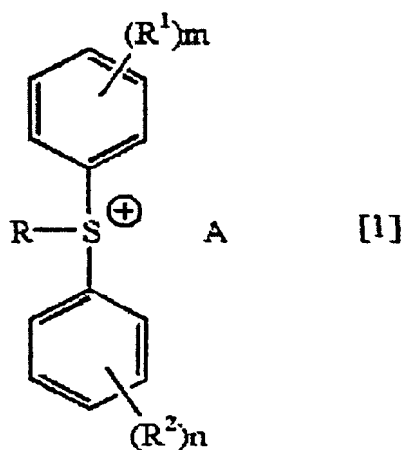
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特

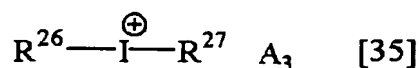
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、光カチオン性重合開始剤、化学増幅型レジスト用酸発生剤として有用な、ヘテロ環含有オニウム塩に関するものであり、一般式 [1] (式中、R は、一般式 [2] 又は一般式 [3] で示される基) で示されるヘテロ環含有スルホニウム塩、



又は、一般式 [35] (式中、R²⁶及びR²⁷の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基) で示されるヘテロ環含有オニウム塩を提供する。



明 細 書

ヘテロ環含有オニウム塩

技術分野

- 5 本発明は、例えば光カチオン性重合開始剤、化学増幅型レジスト用酸発生剤等として有用な、ヘテロ環含有オニウム塩に関するものである。

技術背景

- 10 近年、光重合の分野では、ラジカル重合に替わって、酸素の影響を受けず空気中でも容易に重合可能なカチオン重合に関する研究が進められている。

- 15 光カチオン重合は、その光源として、例えば g 線 (436nm)、i 線 (365nm) 等を含む高圧水銀灯或いはメタルハライドランプが主として用いられており、ビニルモノマーよりもむしろ、例えばエポキシ化合物、
15 ビニルエーテル化合物等の重合方法として広く知られている。

- 20 光カチオン性重合開始剤としては、例えばトリアリルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（米国特許第 4058401 号公報）、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム塩化合物（米国特許第 4173476 号公報）等のスルホニウム塩、例えばジフェニルヨードニウム
20 ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート（特開昭 50-151996 号、特開昭 60-47029 号公報等）等のヨードニウム塩等が知られている。

- 25 しかし、これらの化合物は、例えば高圧水銀灯ランプ、メタルハライドランプ等を光源として使用した場合の酸発生効率が低いため、これらを光カチオン性重合開始剤として用いても、高い硬度を有するポリマーを生成させることは難しいという問題点を有している。

更に、これらのスルホニウム塩及びヨードニウム塩は、そのカウンターアニオンが例えば六フッ化ホスホネート(PF_6^-)等の無機強酸の場合には、六フッ化アンチモネート(SbF_6^-)の場合よりも、光硬化が著しく低下することが知られている。しかし、 SbF_6^- は毒性が強く、今後使用でき

5 なくなる可能性がある。

また、Polish J. Chem., 71, p.1236-1245(1997)には、ヨードニウム塩のカチオン部にキサントニル基を導入した、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン テトラフルオロボレート(BF_4^-)とその合成例が記載されているが、この化合物が光カチオン性重合開始剤として使用し得る

10 かにについては、何の記載もなく、また、これを光カチオン性重合開始剤として使用した場合でも、十分な硬度を有するポリマーを生成させることは出来なかった。

一方、高圧水銀灯或いはメタルハライドランプは、例えば半導体用レジスト、液晶用レジスト、配線基板用ソルダーレジスト、P S (Pre-

15 Sensitized) 版、C T P (Computer To Plate) 版等の露光用光源としてもよく用いられているが、この際に使用される酸発生剤としても、スルホニウム塩及びヨードニウム塩が用いられている。

しかし、これらの化合物は、例えば高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を光源として用いた場合に於ける酸発生効率が低いものであり、

20 レジストの感度を十分に高めることが出来ないという問題点を有している。

そこで、酸発生効率の高いスルホニウム塩として、チオキサントン骨格を有するものが開発されている(例えば、特開平 8-165290 号、特開平 9-12614 号、特開平 9-12615 号、特開平 10-60098 号、特開平 10-67812

25 号、特開平 10-101718 号、特開平 10-120766 号、特開平 10-130363 号、特開平 10-152554 号、特開平 10-168160 号、特開平 10-182634 号、特

開平 10-182711 号、特開平 10-279616 号、特開平 11-269169 号、特開平 11-322944 号公報等。)。しかし、これらのスルホニウム塩は、400nm 以上の可視光領域に吸収波長を有するため、黄色を呈している。そのため、これを重合開始剤として用いると、得られるポリマーが重合開始剤

- 5 自体の色調により影響を受けて着色するため、例えばコーティング剤、接着剤、塗料等に使用する場合は、得られるポリマーの透明性が悪くなったり、得られるポリマーの色調が目的とする色調とは異なる等の欠点を有している。

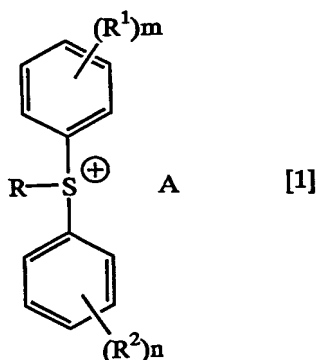
- 10 このような状況下、例えば高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を光源として使用した場合であっても、酸発生効率の高い新たな構造を有するカチオン部を検討し、カウンターアニオンが PF_6^- 等であっても十分な硬化性を備え、且つ得られるポリマーの透明性への影響を与え難いオニウム塩の開発が望まれている。

15

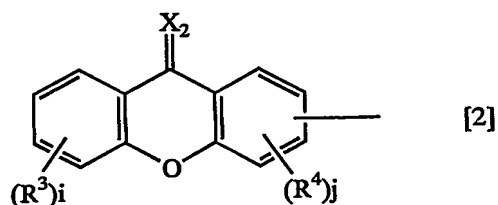
発明の開示

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、

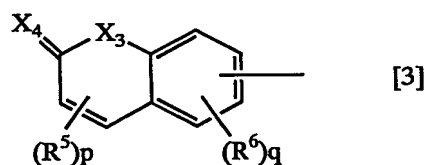
(1) 一般式 [1]



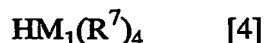
[式中、Rは、一般式 [2]



(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 i は 0 ～ 4 の整数を表し、 j は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基又は一般式 [3]



(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 m 及び n は夫々独立して 0 ～ 5 の整数を表し、 A は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]



(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオ

ンを表す。)で示されるヘテロ環含有スルホニウム塩、

(2) 一般式 [35]

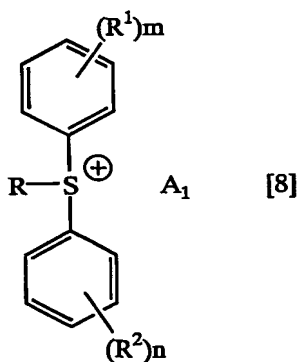


- 〔式中、 R^{26} 及び R^{27} は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、上記一般式 [2] で示される基又は一般式 [3] で示される基を表し、 A_3 は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、 A_3 は、一般式 [36]



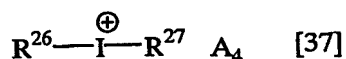
- (式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンである。)で示されるヨードニウム塩、

(3) 一般式 [8]



- (式中、 A_1 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、 R 、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記に同じ。)で示されるスルホニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤、

(4) 一般式 [37]

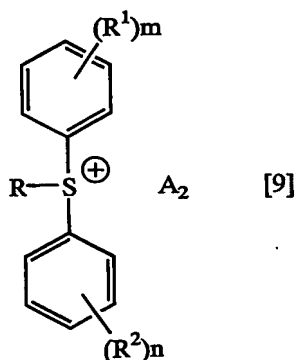


(式中、 A_4 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式〔4〕で示される化合物由来のアニオンを表し、 R^{26} 及び R^{27} は前記に同じ。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式〔2〕又は〔3〕で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式〔2〕又は〔3〕で示される基である場合、無機強酸は一般式〔36〕で示されるものである。)で示されるヨードニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤、

(5) 上記(3) 及び(4) に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、エポキシモノマーの重合方法、

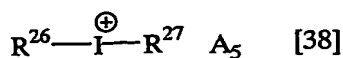
(6) 上記(3) 及び(4) に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、ビニルエーテルモノマーの重合方法、

(7) 一般式〔9〕



(式中、 A_2 は、無機強酸、有機酸又は一般式〔4〕で示される化合物由来のアニオンを表し、 R 、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記に同じ。)で示されるスルホニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤、及び

(8) 一般式〔38〕



(式中、 A_5 は、無機強酸、有機酸又は一般式〔4〕で示される化合物由来のアニオンを表し、 R^{26} 及び R^{27} は前記に同じ。但し、 R^{26}

及び $R^{2'}$ の少なくとも一方は、上記一般式〔2〕又は〔3〕で示される基であり、また、 $R^{2'6}$ 及び $R^{2'7}$ の何れか一方のみが一般式〔2〕又は〔3〕で示される基である場合、無機強酸は一般式〔36〕で示されるものである。)で示されるヨードニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤、の発明である。

即ち、発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、上記一般式〔1〕、〔8〕、〔9〕、〔35〕、〔37〕及び〔38〕で示されるヘテロ環含有オニウム塩は、例えば高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の波長領域に於ける酸発生効率に優れており、且つ可視光領域(400nm以上)に於いて良好な透明性(即ち、可視光領域に於いて殆ど吸収を有さない。)を有しており、それ故、これらを光カチオン重合開始剤として使用した場合、上記した如き問題点を有さない有用な光カチオン性重合開始剤若しくはレジスト用酸発生剤或いは、これらの合成原料となり得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1～4に関する紫外－可視吸収スペクトル吸収曲線データを示す。

尚、—□—線は実施例1の結果を、—◇—線は実施例2を、—△—線は実施例3の結果を、また、—○—線は実施例4の結果を夫々示す。

図2は、比較例1～5及び参考例1に関する紫外－可視吸収スペクトル吸収曲線データを示す。

尚、—◇—線は比較例1の結果を、—△—線は比較例2の結果を、—□—線は比較例3の結果を、…×…線は比較例4の結果を、…○…線は比較例5の結果を、また、—+—線は参考例1の結果を夫々示す。

図3は、実施例5～8、比較例6及び参考例2に関する紫外－可視吸

収スペクトル吸収曲線データを示す。

尚、—□—線は実施例 5 の結果を、—◇—線は実施例 6 の結果を、—△—線は実施例 7 の結果を、—○—線は実施例 8 の結果を、—×—線は比較例 6 の結果を、また、—+—線は参考例 2 の結果を夫々示す。

- 5 図 4 は、実施例 4～5、8、比較例 2 及び 3 に関する紫外-可視吸収スペクトル吸収曲線データを示す。

尚、—□—線は実施例 4 の結果を、—*—線は実施例 5 の結果を、—◇—線は実施例 6 の結果を、—○—線は実施例 8 の結果を、—+—線は比較例 2 の結果を、また、—△—線は比較例 3 の結果を夫々示す。

10

発明を実施するための最良の形態

一般式 [1] ~ [3]、[8] 及び [9] に於いて、 $R^1 \sim R^6$ で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

- 15 $R^1 \sim R^6$ で示される、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 12、より好ましくは 1 ~ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノニル基、*n*-デシル基、イソ
- 20
- 25

デシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、n-トリデシル基、イソトリデシル基、
5 sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサ
10 サデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、n-シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル
15 基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基等が挙げられ、中でも、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチ
20 ル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が好ましく、就中、メチル基、エチル基等がより好ましい。

上記アルキル基の置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

25 上記アルキル基の置換基として挙げられるアリール基としては、通常炭素数6～16、好ましくは6～14のものが挙げられ、具体的には、

例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、中でも、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基等が好ましい。

- 一般式 [1] ~ [3]、[8]、[9]、[35]、[37] 及び [38] に
5 於いて、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{2,6}$ 及び $R^{2,7}$ で示される、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 6 ~ 16、好ましくは 6 ~ 14 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、中でも、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基等が好ましい。
10

上記アリール基の置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

- 上記アリール基の置換基として挙げられる低級アルキル基としては、
15 直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記 $R^1 \sim R^6$ で示される、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が好ましく、就中、メチル基、エチル基がより好ましい。
20

一般式 [2] 及び [3] に於いて、 $X_2 \sim X_4$ は、夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、中でも酸素原子が好ましい。

- 一般式 [1]、[8] 及び [9] に於いて、*m* 及び *n* は、夫々独立して、通常 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 2 の整数を表す。
25

一般式 [2] に於いて、*i* は、通常 0 ~ 4、好ましくは 0 ~ 2 の整数

を表し、 j は通常 $0 \sim 3$ 、好ましくは $0 \sim 2$ の整数を表す。

一般式 [3] に於いて、 p は、通常 $0 \sim 2$ 、好ましくは $0 \sim 1$ の整数を表し、 q は、通常 $0 \sim 3$ 、好ましくは $0 \sim 2$ の整数を表す。

5 一般式 [4] に於いて、 R^7 で示される、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 $6 \sim 16$ 、好ましくは炭素数 $6 \sim 14$ のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

10 上記 R^7 で示されるアリール基の置換基として挙げられるハロ低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1 \sim 6$ 、好ましくは炭素数 $1 \sim 4$ の低級アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。）で置換されたものが挙げられ、具体的には、例えば

15 フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリブロモエチル基、トリヨードエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオ

20 ロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基、パーフルオロペンチル基、パークロロペンチル基、パーブロモペンチル基、パーヨードペンチル基

25 、パーフルオロヘキシル基、パークロロヘキシル基、パーブロモヘキシル基、パーヨードヘキシル基、トリフルオロシクロブチル基、トリクロロシクロブチル基、トリブロモシクロブチル基、トリヨードシクロブチ

ル基、テトラフルオロシクロペンチル基、テトラクロロシクロペンチル基、テトラブロモシクロペンチル基、テトラヨードシクロペンチル基、ペンタフルオロシクロヘキシル基、ペンタクロロシクロヘキシル基、ペンタブロモシクロヘキシル基、ペンタヨードシクロヘキシル基等が挙げられ、中でも、例えばトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、トリヨードメチル基等が好ましく、就中、トリフルオロメチル基がより好ましい。

上記 R^7 で示されるアリール基の置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でもフッ素原子が好ましい。

一般式 [1] 及び [35] に於いて、 A 及び A_3 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えば塩素原子、臭素原子等が好ましい。

一般式 [1]、[8]、[9]、[35]、[37] 及び [38] に於いて、 A 及び $A_1 \sim A_5$ で示される無機強酸由来のアニオンとしては、例えば硝酸、硫酸、ハロ硫酸、過ハロゲン酸、一般式 [5]



(式中、 M_2 は半金属原子又は金属原子を表し、 k は 4 又は 6 の整数を表す。) で示される無機強酸等に由来するものが挙げられる。

但し、一般式 [35]、[37] 及び [38] に於いて、 $R^{2,6}$ 及び $R^{2,7}$ の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、 $A_3 \sim A_5$ で示される無機強酸由来のアニオンとしては、例えば一般式 [36]



(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。) で示される無機強酸由来のもの等が挙げられる。

一般式 [5] に於いて、 M_2 で示される半金属原子としては、例えば

ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が挙げられ、中でも、例えばリン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が好ましい。

5 M_2 で示される金属原子としては、例えばチタン原子、ジルコニウム原子、鉄原子、ニッケル原子、アルミニウム原子、ガリウム原子等が挙げられ、中でもガリウム原子が好ましい。

一般式 [1]、[9]、[35] 及び [38] に於いて、 A 、 A_2 、 A_3 及び A_5 で示される有機酸由来のアニオンとしては、例えば一般式 [6]
 R^8-SO_3H [6]

10 (式中、 R^8 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。) で示されるスルホン酸、一般式 [7]
 R^9-COOH [7]

(式中、 R^9 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。) で示されるカルボン酸等に由来するものが挙げられる。

15 一般式 [8] 及び [37] に於いて、 A_1 及び A_4 で示されるスルホン酸由来のアニオンとしては、例えば上記一般式 [6] で示されるスルホン酸由来のもの等が挙げられる。

20 一般式 [6] に於いて、 R^8 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 29、好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、 sec -ヘキシル基、 $tert$ -ヘキシル基、ネオヘキシル基、 n -ヘ
25 プチル基、イソヘプチル基、 sec -ヘプチル基、 $tert$ -ヘプチル基、ネオヘ

- ブチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、ネオデシル基、*n*-ウンデシル基、イソウンデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、ネオウンデシル基、*n*-ドデシル基、イソドデシル基、*sec*-ドデシル基、*tert*-ドデシル基、ネオドデシル基、*n*-トリデシル基、イソトリデシル基、*sec*-トリデシル基、*tert*-トリデシル基、ネオトリデシル基、*n*-テトラデシル基、イソテトラデシル基、*sec*-テトラデシル基、*tert*-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、*sec*-ペンタデシル基、*tert*-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、*sec*-ヘキサデシル基、*tert*-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、*sec*-ヘプタデシル基、*tert*-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、イソオクタデシル基、*sec*-オクタデシル基、*tert*-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、*n*-ノナデシル基、イソノナデシル基、*sec*-ノナデシル基、*tert*-ノナデシル基、ネオノナデシル基、*n*-イコシル基、イソイコシル基、*sec*-イコシル基、*tert*-イコシル基、ネオイコシル基、*n*-ヘンイコシル基、イソヘンイコシル基、*sec*-ヘンイコシル基、*tert*-ヘンイコシル基、ネオイコシル基、*n*-ドコシル基、イソドコシル基、*sec*-ドコシル基、*tert*-ドコシル基、ネオドコシル基、*n*-トリコシル基、イソトリコシル基、*sec*-トリコシル基、*tert*-トリコシル基、ネオトリコシル基、*n*-テトラコシル基、イソテトラコシル基、*sec*-テトラコシル基、*tert*-テトラコシル基、ネオテトラコシル基、*n*-ペンタコシル基、イソペンタコシル基、*sec*-ペンタコシル基、*tert*-ペンタコシル基、ネオペンタコシル基、*n*-ヘキサコシル基、イソヘキサコシル基、*sec*-ヘキサコシル基、*tert*-ヘキサコシル基、ネオヘキサコシル基、*n*-ヘ

プタコシル基、イソヘプタコシル基、sec-ヘプタコシル基、tert-ヘプタコシル基、ネオヘプタコシル基、n-オクタコシル基、イソオクタコシル基、sec-オクタコシル基、tert-オクタコシル基、ネオオクタコシル基、n-ノナコシル基、イソノナコシル基、sec-ノナコシル基、tert-ノナコシル基、ネオノナコシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、シクロイコシル基、シクロヘンイコシル基、シクロドコシル基、シクロトリコシル基、シクロテトラコシル基、シクロペンタコシル基、シクロヘキサコシル基、シクロヘプタコシル基、シクロオクタコシル基、シクロノナコシル基等が挙げられ、中でもメチル基、ブチル基、オクチル基等が好ましい。

15 一般式〔7〕に於いて、 R^9 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~29、好ましくは1~18、より好ましくは1~11のものが挙げられ、具体的には、例えば、上記 R^8 で示されるハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、メチル基、プロピル基、ヘプチル基、ウンデシル基等が好ましい。

一般式〔6〕及び〔7〕に於いて、 R^8 及び R^9 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数6~16、好ましくは炭素数6~14のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

25 R^8 及び R^9 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアラルキ

ル基のアラルキル基としては、通常炭素数 7 ~ 15、好ましくは炭素数 7 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1-メチル-3-フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等が挙げられ、中でもベンジル基、フェネチル基が好ましい。

5 R^8 及び R^9 で示される、ハロゲン原子を有するアルキル基、アリール基及びアラルキル基とは、上記アルキル基、アリール基或いはアラルキル基中の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。）で置換されたものである。

具体的には、アルキル基に於いては、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたもの又は通常 1 ~ 30 個、好ましくは 1 ~ 16 個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

15 アリール基に於いては、その環中の 1 ~ 5 個、好ましくは 3 ~ 5 個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも、その環中の全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

アラルキル基に於いては、そのアルキル基部分の水素原子及び／又はアリール基部分の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、アルキル基部分については全部又は一部の水素原子が置換されたものが含まれ、アリール基部分についてはその環中の 1 ~ 5 個、好ましくは 5 個の水素原子が置換されたものが挙げられる。

これら R^8 及び R^9 で示される、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子以外に更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基、

例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリブロモエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基等の炭素数 1～4 のハロ低級アルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素数 1～4 の低級アルコキシ基等が挙げられる。

一般式 [4] で示される化合物の具体例としては、例えばテトラフェニルホウ酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [4-(トリクロロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [4-(トリプロモメチル)フェニル] ホウ酸、テトラ [4-(トリヨードメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリクロロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリプロモメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリヨードメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸、テトラキス(ペンタクロロフェニル)ホウ酸、テトラキス(ペンタプロモフェニル)ホウ酸、テトラキス(ペンタヨードフェニル)ホウ酸、テトラフェニルガリウム酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [4-(トリクロロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [4-(トリプロモメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [4-(トリヨードメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリクロロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(ト

リブロモメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリヨードメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム酸、テトラキス(ペンタクロロフェニル)ガリウム酸、テトラキス(ペンタブロモフェニル)ガリウム酸、テトラキス(ペンタヨードフェニル)ガリウム酸等が挙げられ、中でも、例えばテトラフェニルホウ酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸、テトラフェニルガリウム酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラ(ペンタフルオロフェニル)ガリウム酸等が好ましい。

無機強酸として挙げられるハロ硫酸の具体例としては、例えばフルオロ硫酸、クロロ硫酸、ブロモ硫酸、ヨード硫酸等が挙げられ、中でもクロロ硫酸、ブロモ硫酸が好ましい。

15 無機強酸として挙げられる過ハロゲン酸の具体例としては、例えば過フッ素酸、過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸等が挙げられ、中でも過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸が好ましく、就中、過塩素酸がより好ましい。

一般式 [5] で示される無機強酸の具体例としては、例えばテトラフルオロホウ酸、テトラフルオロアルミン酸、テトラフルオロ鉄酸、テトラフルオロガリウム酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ素酸、ヘキサフルオロニッケル酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコン酸等が挙げられ、中でもヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸が好ましい。

一般式 [36] で示される無機強酸の具体例としては、例えばヘキサ

フルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸等が挙げられる。

- 一般式〔6〕で示されるスルホン酸の具体例としては、例えばメタン
- スルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン
- 5 酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、
- オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカ
- ンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデ
- カンスルホン酸、ペンタデカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸、
- ヘプタデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、ノナデカンスルホ
- 10 ン酸、イコサンスルホン酸、ヘンイコサンスルホン酸、ドコサンスルホ
- ン酸、トリコサンスルホン酸、テトラコンサンスルホン酸等のアルキル
- スルホン酸、例えばフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスル
- ホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロメタンスルホン酸、ジ
- クロロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、プロモメタン
- 15 スルホン酸、ジプロモメタンスルホン酸、トリプロモメタンスルホン酸
- 、ヨードメタンスルホン酸、ジヨードメタンスルホン酸、トリヨードメ
- タンスルホン酸、フルオロエタンスルホン酸、ジフルオロエタンスルホ
- ン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン
- 酸、クロロエタンスルホン酸、ジクロロエタンスルホン酸、トリクロロ
- 20 エタンスルホン酸、ペンタクロロエタンスルホン酸、トリプロモエタン
- スルホン酸、ペンタプロモエタンスルホン酸、トリヨードエタンスルホ
- ン酸、ペンタヨードエタンスルホン酸、フルオロプロパンスルホン酸、
- トリフルオロプロパンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸
- 、クロロプロパンスルホン酸、トリクロロプロパンスルホン酸、ヘプタ
- 25 クロロプロパンスルホン酸、プロモプロパンスルホン酸、トリプロモプ
- ロパンスルホン酸、ヘプタプロモプロパンスルホン酸、トリヨードプロ
- パンスルホン酸、ヘプタヨードプロパンスルホン酸、トリフルオロブタ

- ンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロブタンスル
ホン酸、ノナクロロブタンスルホン酸、トリブロモブタンスルホン酸、
ノナブロモブタンスルホン酸、トリヨードブタンスルホン酸、ノナヨー
ドブタンスルホン酸、トリフルオロペンタンスルホン酸、パーフルオロ
5 ペンタンスルホン酸、トリクロロペンタンスルホン酸、パークロロペン
タンスルホン酸、トリブロモペンタンスルホン酸、パーブロモペンタン
スルホン酸、トリヨードペンタンスルホン酸、パーヨードペンタンスル
ホン酸、トリフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスル
ホン酸、トリクロロヘキサンスルホン酸、パークロロヘキサンスルホン
10 酸、パーブロモヘキサンスルホン酸、パーヨードヘキサンスルホン酸、
トリフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、
トリクロロヘプタンスルホン酸、パークロロヘプタンスルホン酸、パー
ブロモヘプタンスルホン酸、パーヨードヘプタンスルホン酸、トリフル
オロオクタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、トリクロ
15 ロオクタンスルホン酸、パークロロオクタンスルホン酸、パーブロモオ
クタンスルホン酸、パーヨードオクタンスルホン酸、トリフルオロノナ
ンスルホン酸、パーフルオロノナンスルホン酸、トリクロロノナンスル
ホン酸、パークロロノナンスルホン酸、パーブロモノナンスルホン酸、
パーヨードノナンスルホン酸、トリフルオロデカンスルホン酸、パーフ
20 ルオロデカンスルホン酸、トリクロロデカンスルホン酸、パークロロデ
カンスルホン酸、パーブロモデカンスルホン酸、パーヨードデカンスル
ホン酸、トリフルオロウンデカンスルホン酸、パーフルオロウンデカン
スルホン酸、トリクロロウンデカンスルホン酸、パークロロウンデカン
スルホン酸、パーブロモウンデカンスルホン酸、パーヨードウンデカン
25 スルホン酸、トリフルオロドデカンスルホン酸、パーフルオロドデカン
スルホン酸、トリクロロドデカンスルホン酸、パークロロドデカンスル
ホン酸、パーブロモドデカンスルホン酸、パーヨードドデカンスルホン

- 酸、トリフルオロトリデカンスルホン酸、パーフルオロトリデカンスル
ホン酸、トリクロロトリデカンスルホン酸、パークロロトリデカンスル
ホン酸、パーブロモトリデカンスルホン酸、パーヨードトリデカンスル
ホン酸、トリフルオロテトラデカンスルホン酸、パーフルオロテトラデ
5 カンスルホン酸、トリクロロテトラデカンスルホン酸、パークロロテト
ラデカンスルホン酸、パーブロモテトラデカンスルホン酸、パーヨード
テトラデカンスルホン酸、トリフルオロペンタデカンスルホン酸、パー
フルオロペンタデカンスルホン酸、トリクロロペンタデカンスルホン酸
、パークロロペンタデカンスルホン酸、パーブロモペンタデカンスルホ
10 ン酸、パーヨードペンタデカンスルホン酸、パーフルオロヘキサデカン
スルホン酸、パークロロヘキサデカンスルホン酸、パーブロモヘキサデ
カンスルホン酸、パーヨードヘキサデカンスルホン酸、パーフルオロヘ
プタデカンスルホン酸、パークロロヘプタデカンスルホン酸、パーブロ
モヘプタデカンスルホン酸、パーヨードヘプタデカンスルホン酸、パー
15 フルオロオクタデカンスルホン酸、パークロロオクタデカンスルホン酸
、パーブロモオクタデカンスルホン酸、パーヨードオクタデカンスルホ
ン酸、パーフルオロノナデカンスルホン酸、パークロロノナデカンスル
ホン酸、パーブロモノナデカンスルホン酸、パーヨードノナデカンスル
ホン酸、パーフルオロイコサンスルホン酸、パークロロイコサンスルホ
20 ン酸、パーブロモイコサンスルホン酸、パーヨードイコサンスルホン酸
、パーフルオロヘンイコサンスルホン酸、パークロロヘンイコサンスル
ホン酸、パーブロモヘンイコサンスルホン酸、パーヨードヘンイコサン
スルホン酸、パーフルオロドコサンスルホン酸、パークロロドコサンス
ルホン酸、パーブロモドコサンスルホン酸、パーヨードドコサンスルホ
25 ン酸、パーフルオロトリコサンスルホン酸、パークロロトリコサンスル
ホン酸、パーブロモトリコサンスルホン酸、パーヨードトリコサンスル
ホン酸、パーフルオロテトラコンサンスルホン酸、パークロロテトラコ

- ンサンスルホン酸、パーブロモテトラコンサンスルホン酸、パーヨード
テトラコンサンスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、例えばシクロ
ペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等のシクロアルキルス
ルホン酸、例えば2-フルオロシクロペンタンスルホン酸、2-クロロシク
5 ロペンタンスルホン酸、2-ブロモシクロペンタンスルホン酸、2-ヨード
シクロペンタンスルホン酸、3-フルオロシクロペンタンスルホン酸、3-
クロロシクロペンタンスルホン酸、3-ブロモシクロペンタンスルホン酸
、3-ヨードシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジフルオロシクロペンタン
スルホン酸、3,4-ジクロロシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジブロモシ
10 クロペンタンスルホン酸、3,4-ジヨードシクロペンタンスルホン酸、4-
フルオロシクロヘキサンスルホン酸、4-クロロシクロヘキサンスルホン
酸、4-ブロモシクロヘキサンスルホン酸、4-ヨードシクロヘキサンスル
ホン酸、2,4-ジフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジクロロシク
ロヘキサンスルホン酸、2,4-ジブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4-
15 ジヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロシクロヘキサ
ンスルホン酸、2,4,6-トリクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-ト
リブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリヨードシクロヘキサ
ンスルホン酸、テトラフルオロシクロヘキサンスルホン酸、テトラクロロ
シクロヘキサンスルホン酸、テトラブロモシクロヘキサンスルホン酸、
20 テトラヨードシクロヘキサンスルホン酸等のハロゲン化シクロアルキル
スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アン
トラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、ピレンスルホン酸等
の芳香族スルホン酸、例えば2-フルオロベンゼンスルホン酸、3-フルオ
ロベンゼンスルホン酸、4-フルオロベンゼンスルホン酸、2-クロロベン
25 ゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロベンゼンスル
ホン酸、2-ブロモベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、4
-ブロモベンゼンスルホン酸、2-ヨードベンゼンスルホン酸、4-ヨードベ

- ンゼンスルホン酸、2,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,6-ジフルオ
ロベンゼンスルホン酸、2,4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,6-ジクロ
ロベンゼンスルホン酸、2,4-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,6-ジプロ
モベンゼンスルホン酸、2,4-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,6-ジヨー
ドベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロベンゼンスルホン酸、3,4,
5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリクロロベンゼンスルホ
ン酸、3,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリプロモベンゼ
ンスルホン酸、3,4,5-トリプロモベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリヨー
ドベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヨードベンゼンスルホン酸、ペンタ
フルオロベンゼンスルホン酸、ペンタクロロベンゼンスルホン酸、ペン
タプロモベンゼンスルホン酸、ペンタヨードベンゼンスルホン酸、フル
オロナフタレンスルホン酸、クロロナフタレンスルホン酸、プロモナフ
タレンスルホン酸、ヨードナフタレンスルホン酸、フルオロアントラセ
ンスルホン酸、クロロアントラセンスルホン酸、プロモアントラセンス
ルホン酸、ヨードアントラセンスルホン酸等のハロゲン化芳香族スルホ
ン酸、例えばp-トルエンスルホン酸、4-イソプロピルベンゼンスルホン
酸、3,5-ビス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(イソプロピル
)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、
2,4,6-トリス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族ス
ルホン酸、例えば2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリク
ロロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリプロモメチルベンゼンスルホン
酸、2-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、3-トリフルオロメチルベ
ンゼンスルホン酸、3-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリブ
ロモメチルベンゼンスルホン酸、3-トリヨードメチルベンゼンスルホン
酸、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリクロロメチルベ
ンゼンスルホン酸、4-トリプロモメチルベンゼンスルホン酸、4-トリヨ
ードメチルベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼ

- ンスルホン酸、2,6-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリプロモメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリプロモメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸等のハロゲン化アルキル芳香族スルホン酸、例えばベンジルスルホン酸、フェネチルスルホン酸、フェニルプロピルスルホン酸、フェニルブチルスルホン酸、フェニルペンチルスルホン酸、フェニルヘキシルスルホン酸、フェニルヘプチルスルホン酸、フェニルオクチルスルホン酸、フェニルノニルスルホン酸等の芳香脂肪族スルホン酸、例えば4-フルオロフェニルメチルスルホン酸、4-クロロフェニルメチルスルホン酸、4-プロモフェニルメチルスルホン酸、4-ヨードフェニルメチルスルホン酸、テトラフルオロフェニルメチルスルホン酸、テトラクロロフェニルメチルスルホン酸、テトラプロモフェニルメチルスルホン酸、テトラヨードフェニルメチルスルホン酸、4-フルオロフェニルエチルスルホン酸、4-クロロフェニルエチルスルホン酸、4-プロモフェニルエチルスルホン酸、4-ヨードフェニルエチルスルホン酸、4-フルオロフェニルプロピルスルホン酸、4-クロロフェニルプロピルスルホン酸、4-プロモフェニルプロピルスルホン酸、4-ヨードフェニルプロピルスルホン酸、4-フルオロフェニルブチルスルホン酸、4-クロロフェニルブチルスルホン酸、4-プロモフェニルブチルスルホン酸、4-ヨードフェニルブチルスルホン酸等のハロゲン化芳香脂肪族スルホン酸、例えばカンファースルホン酸、アダマンタンカルボン酸等の脂環式スルホン酸等が挙げられる。
- 一般式〔7〕で示されるカルボン酸の具体例としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデ

- カン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、
パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、イコサ
ン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸等の脂肪族飽和カル
ボン酸、例えばフルオロ酢酸、クロロ酢酸、ブロモ酢酸、ヨード酢酸、
5 ジフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ジヨード酢酸、トリフ
ルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリブロモ酢酸、トリヨード酢酸、2-フ
ルオロプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、2
-ヨードプロピオン酸、トリフルオロプロピオン酸、トリクロロプロピオ
ン酸、ペンタフルオロプロピオン酸、ペンタクロロプロピオン酸、ペン
10 タブロモプロピオン酸、ペンタヨードプロピオン酸、2,2-ビス(トリフル
オロメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(トリクロロメチル)プロピオン酸、2
,2-ビス(トリブロモメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(トリヨードメチル)
プロピオン酸、トリフルオロ酪酸、トリクロロ酪酸、ペンタフルオロ酪
酸、ヘプタクロロ酪酸、ヘプタフルオロ酪酸、ヘプタブロモ酪酸、ヘプ
15 タヨード酪酸、ヘプタフルオロイソ酪酸、ヘプタクロロイソ酪酸、ヘプ
タブロモイソ酪酸、ヘプタヨードイソ酪酸、トリフルオロ吉草酸、5H-
パーフルオロ吉草酸、5H-パークロロ吉草酸、5H-パーブロモ吉草酸、5
H-パーヨード吉草酸、ノナフルオロ吉草酸、ノナクロロ吉草酸、ノナブ
ロモ吉草酸、ノナヨード吉草酸、トリフルオロヘキサン酸、トリクロロ
20 ヘキサン酸、パーフルオロヘキサン酸、パークロロヘキサン酸、パーブ
ロモヘキサン酸、パーヨードヘキサン酸、7-クロロドデカフルオロヘブ
タン酸、7-クロロドデカクロロヘプタン酸、7-クロロドデカブロモヘブ
タン酸、7-クロロドデカヨードヘプタン酸、トリフルオロヘプタン酸、
トリクロロヘプタン酸、7H-パーフルオロヘプタン酸、7H-パークロロヘ
25 プタン酸、7H-パーブロモヘプタン酸、7H-パーヨードヘプタン酸、トリ
フルオロオクタン酸、トリクロロオクタン酸、ペンタデカフルオロオク
タン酸、ペンタデカクロロオクタン酸、ペンタデカブロモオクタン酸、

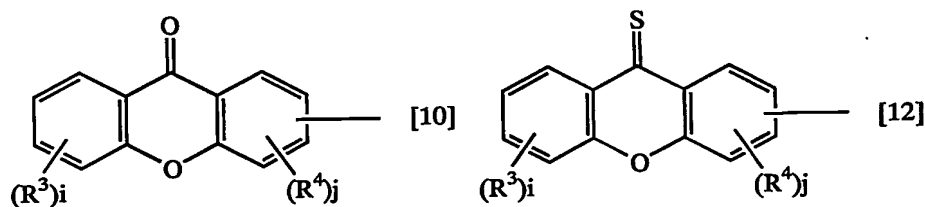
- ペンタデカヨードオクタン酸、トリフルオロノナン酸、トリクロロノナン酸、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸、9H-ヘキサデカクロロノナン酸、9H-ヘキサデカブロモノナン酸、9H-ヘキサデカヨードノナン酸、パーフルオロノナン酸、パークロロノナン酸、パーブロモノナン酸、パーヨードノナン酸、トリフルオロデカン酸、トリクロロデカン酸、ノナデカフルオロデカン酸、ノナデカクロロデカン酸、ノナデカブロモデカン酸、ノナデカヨードデカン酸、トリフルオロウンデカン酸、トリクロロウンデカン酸、パーフルオロウンデカン酸、パークロロウンデカン酸、パーブロモウンデカン酸、パーヨードウンデカン酸、トリフルオロドデカン酸、トリクロロドデカン酸、パーフルオロドデカン酸、パークロロドデカン酸、パーブロモドデカン酸、パーヨードドデカン酸、トリフルオロトリデカン酸、トリクロロトリデカン酸、パーフルオロトリデカン酸、パークロロトリデカン酸、パーブロモトリデカン酸、パーヨードトリデカン酸、トリフルオロテトラデカン酸、トリクロロテトラデカン酸、パーフルオロテトラデカン酸、パークロロテトラデカン酸、パーブロモテトラデカン酸、パーヨードテトラデカン酸、トリフルオロペンタデカン酸、トリクロロペンタデカン酸、パーフルオロペンタデカン酸、パークロロペンタデカン酸、パーブロモペンタデカン酸、パーヨードペンタデカン酸、パーフルオロヘキサデカン酸、パークロロヘキサデカン酸、パーブロモヘキサデカン酸、パーヨードヘキサデカン酸、パーフルオロヘプタデカン酸、パークロロヘプタデカン酸、パーブロモヘプタデカン酸、パーヨードヘプタデカン酸、パーフルオロオクタデカン酸、パークロロオクタデカン酸、パーブロモオクタデカン酸、パーヨードオクタデカン酸、パーフルオロノナデカン酸、パークロロノナデカン酸、パーブロモノナデカン酸、パーヨードノナデカン酸、パーフルオロイコサン酸、パークロロイコサン酸、パーブロモイコサン酸、パーヨードイコサン酸、パーフルオロヘンイコサン酸、パークロロヘンイコサン酸、パーブ

- ロモヘンイコサン酸、パーヨードヘンイコサン酸、パーフルオロドコサン酸、パークロロドコサン酸、パープロモドコサン酸、パーヨードドコサン酸、パーフルオロトリコサン酸、パークロロトリコサン酸、パープロモトリコサン酸、パーヨードトリコサン酸等のハロゲン化飽和脂肪族カルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸、グリセリン酸、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸等のヒドロキシ脂肪族カルボン酸、例えば3-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸、3-ヒドロキシ-2-(トリクロロメチル)プロピオン酸、3-ヒドロキシ-2-(トリプロモメチル)プロピオン酸、3-ヒドロキシ-2-(トリヨードメチル)プロピオン酸、2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)酪酸、2-ヒドロキシ-2-(トリクロロメチル)酪酸、2-ヒドロキシ-2-(トリプロモメチル)酪酸、2-ヒドロキシ-2-(トリヨードメチル)酪酸等のハロゲン化ヒドロキシ脂肪族カルボン酸、例えばシクロヘキサンカルボン酸、樟脳酸、アダマンタン酸等の脂環式カルボン酸、例えば4-フルオロシクロヘキサンカルボン酸、4-クロロシクロヘキサンカルボン酸、4-プロモシクロヘキサンカルボン酸、4-ヨードシクロヘキサンカルボン酸、ペンタフルオロシクロヘキサンカルボン酸、ペンタクロロシクロヘキサンカルボン酸、ペンタプロモシクロヘキサンカルボン酸、ペンタヨードシクロヘキサンカルボン酸、4-(トリフルオロメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4-(トリクロロメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4-(トリプロモメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4-(トリヨードメチル)シクロヘキサンカルボン酸等のハロゲン化脂環式カルボン酸、例えば安息香酸、ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、ピレンカルボン酸、ピリレンカルボン酸、ペンタフェンカルボン酸等の芳香族カルボン酸、例えばフルオロ安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、ヨード安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、ジプロモ安息香酸、ジヨード安息香酸、トリフルオロ安息香酸、トリクロロ安息香酸、トリプロモ安息香酸、トリヨード安息香酸、テトラフルオロ安息香酸、

- テトラクロロ安息香酸、テトラブロモ安息香酸、テトラヨード安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、ペンタクロロ安息香酸、ペンタブロモ安息香酸、ペンタヨード安息香酸、フルオロナフトエ酸、クロロナフトエ酸、ブロモナフトエ酸、ヨードナフトエ酸、パーフルオロナフトエ酸、パークロロナフトエ酸、パーブロモナフトエ酸、パーヨードナフトエ酸、フルオロアントラセンカルボン酸、クロロアントラセンカルボン酸、ブロモアントラセンカルボン酸、ヨードアントラセンカルボン酸、パーフルオロアントラセンカルボン酸、パークロロアントラセンカルボン酸、パーブロモアントラセンカルボン酸、パーヨードアントラセンカルボン酸等のハロゲン化芳香族カルボン酸、例えばトルイル酸、2,4,6-トリ(イソプロピル)安息香酸等のアルキル芳香族カルボン酸、例えば2-トリフルオロメチル安息香酸、2-トリクロロメチル安息香酸、2-トリブロモメチル安息香酸、2-トリヨードメチル安息香酸、3-トリフルオロメチル安息香酸、3-トリクロロメチル安息香酸、3-トリブロモメチル安息香酸、3-トリヨードメチル安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、4-トリクロロメチル安息香酸、4-トリブロモメチル安息香酸、4-トリヨードメチル安息香酸、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)安息香酸、2-クロロ-4-(トリクロロメチル)安息香酸、2-ブロモ-4-(トリブロモメチル)安息香酸、2,3,4-トリフルオロ-6-(トリフルオロメチル)安息香酸、2,3,4-トリクロロ-6-(トリクロロメチル)安息香酸、2,3,4-トリブロモ-6-(トリブロモメチル)安息香酸、2,3,4-トリヨード-6-(トリヨードメチル)安息香酸、2-ヨード-4-(トリヨードメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリクロロメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリブロモメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリヨードメチル)安息香酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,6-ビス(トリクロロメチル)安息香酸、2,6-ビス(トリブロモメチル)安息香酸、2,6-ビス(トリヨードメチル)安息香酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、3,5-ビス(トリクロロメチル)安息香酸、

- 酸、3,5-ビス(トリブロモメチル)安息香酸、3,5-ビス(トリヨードメチル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリブロモメチル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリヨードメチル)安息香酸、2-クロロ-6-フルオロ-3-メチル安息香酸、トリフルオロメチルナフトエ酸、トリクロロメチルナフトエ酸、トリブロモメチルナフトエ酸、トリヨードメチルナフトエ酸、ビス(トリフルオロメチル)ナフトエ酸、ビス(トリクロロメチル)ナフトエ酸、ビス(トリブロモメチル)ナフトエ酸、ビス(トリヨードメチル)ナフトエ酸、トリス(トリフルオロメチル)ナフトエ酸、トリス(トリクロロメチル)ナフトエ酸、トリス(トリブロモメチル)ナフトエ酸、トリス(トリヨードメチル)ナフトエ酸、トリフルオロメチルアントラセンカルボン酸、トリクロロメチルアントラセンカルボン酸、トリブロモメチルアントラセンカルボン酸、トリヨードメチルアントラセンカルボン酸等のハロアルキル芳香族カルボン酸、例えばアニス酸、ペルトラム酸、*o*-ペルトラム酸等のアルコキシ芳香族カルボン酸、例えば4-トリフルオロメトキシ安息香酸、4-トリクロロメトキシ安息香酸、4-トリブロモメトキシ安息香酸、4-トリヨードメトキシ安息香酸、4-ペンタフルオロエトキシ安息香酸、4-ペンタクロロエトキシ安息香酸、4-ペンタブロモエトキシ安息香酸、4-ペンタヨードエトキシ安息香酸、3,4-ビス(トリフルオロメトキシ)安息香酸、3,4-ビス(トリクロロメトキシ)安息香酸、3,4-ビス(トリブロモメトキシ)安息香酸、3,4-ビス(トリヨードメトキシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリフルオロエトキシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリクロロエトキシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリブロモエトキシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリヨードエトキシ)安息香酸等のハロアルコキシ芳香族カルボン酸、例えばサリチル酸、*o*-ピロカテク酸、 β -レゾルシル酸、ゲンチジン酸、 γ -レゾルシル酸、プロトカテク酸、 α -レゾルシル酸、没食子酸等のヒドロキシ芳香族カルボン酸、例えばバニリン酸、イソバニ

- リン酸等のヒドロキシアルコキシ芳香族カルボン酸、例えばトリニトロ安息香酸等のニトロ芳香族カルボン酸、例えばアントラニル酸等のアミノ芳香族カルボン酸、例えば α -トルイル酸、ヒドロ桂皮酸、ヒドロアトロパ酸、3-フェニルプロピオン酸、4-フェニル酪酸、5-フェニルペンタン酸、6-フェニルヘキサン酸、7-フェニルヘプタン酸、6-(2-ナフチル)ヘキサン酸等の芳香脂肪族カルボン酸、例えばホモゲンチジン酸等のヒドロキシ芳香脂肪族カルボン酸、例えばマンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸、トロパ酸、アトログリセリン酸等の芳香族ヒドロキシアルキルカルボン酸、例えば2-ホルミル酢酸、アセト酢酸、3-ベンゾイルプロピオン酸、等4-ホルミル酪酸、3-オキソ吉草酸、5-オキソ吉草酸、3,5-ジオキソ吉草酸、6-ホルミルヘキサンカルボン酸、2-オキソ-1-シクロヘキサンカルボン酸、4-(2-オキソブチル)安息香酸、p-(3-ホルミルプロピル)安息香酸、4-ホルミルフェニル酢酸、 β -オキソシクロヘキサンプロピオン酸、ピルビン酸等のオキソカルボン酸等が挙げられる。
- 15 一般式〔2〕で示される基としては、例えば下記一般式〔10〕及び〔12〕

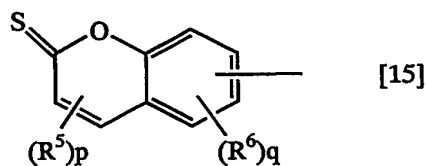
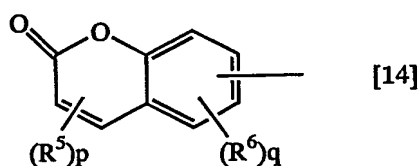


(式中、 R^3 、 R^4 、 i 及び j は前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられ、中でも、一般式〔10〕で示される基が好ましい。

- 20 一般式〔10〕で示される基としては、具体的には、例えばキサンテン-9-オン-2-イル基、キサンテン-9-オン-4-イル基等が挙げられ、中でもキサンテン-9-オン-2-イル基が好ましい。

一般式〔12〕で示される基としては、具体的には、例えばキサンテン-9-チオン-2-イル基、キサンテン-9-チオン-4-イル基等が挙げられる

一般式 [3] で示される基としては、例えば下記一般式 [1 4] 及び [1 5]



- 5 (式中、 R^5 、 R^6 、 p 及び q は前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられ、中でも一般式 [1 4] で示される基が好ましい。

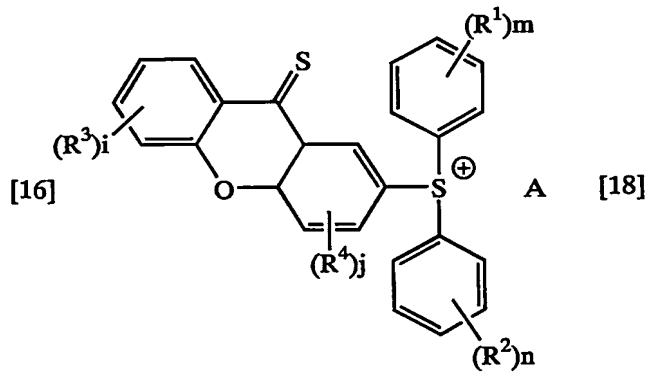
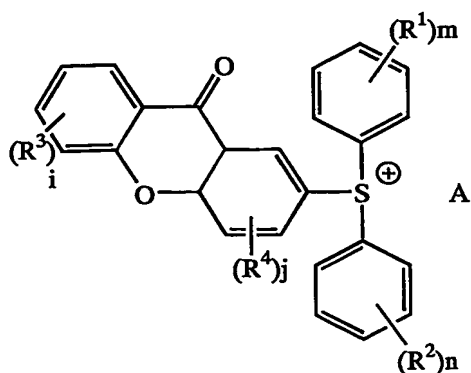
一般式 [1 4] で示される基としては、具体的には、例えばクマリン-7-イル基、クマリン-5-イル基、4-メトキシクマリン-7-イル基、4-メトキシクマリン-5-イル基、6-メチルクマリン-7-イル基、6-メチルクマリ

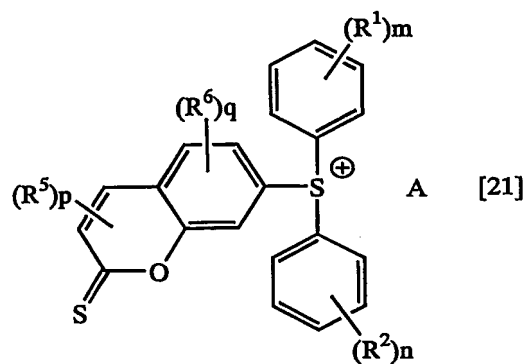
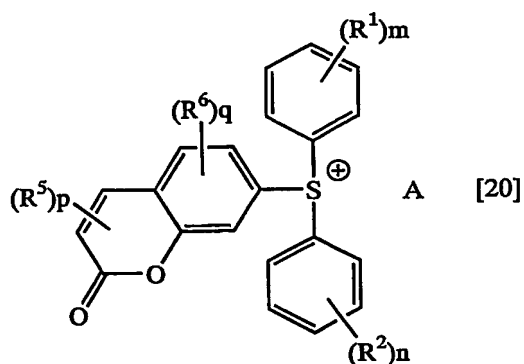
- 10 ン-5-イル基等が挙げられ、中でもクマリン-7-イル基が好ましい。

一般式 [1 5] で示される基としては、具体的には、例えばクマリン-2-チオン-7-イル基、クマリン-2-チオン-5-イル基、4-メトキシクマリン-2-チオン-7-イル基、4-メトキシクマリン-2-チオン-5-イル基、6-メチルクマリン-2-チオン-7-イル基、6-メチルクマリン-2-チオン-5-イル基

- 15 等が挙げられる。

一般式 [1] で示されるスルホニウム塩としては、例えば下記一般式 [1 6]、[1 8]、[2 0] 及び [2 1]

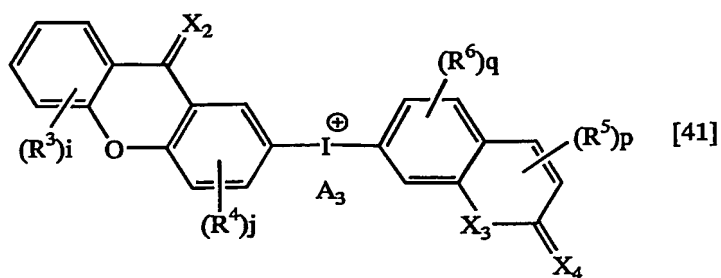
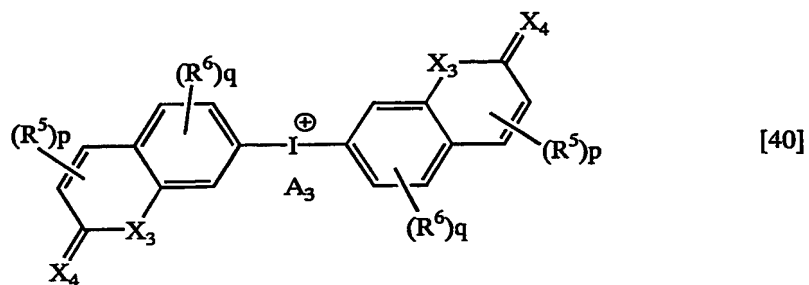
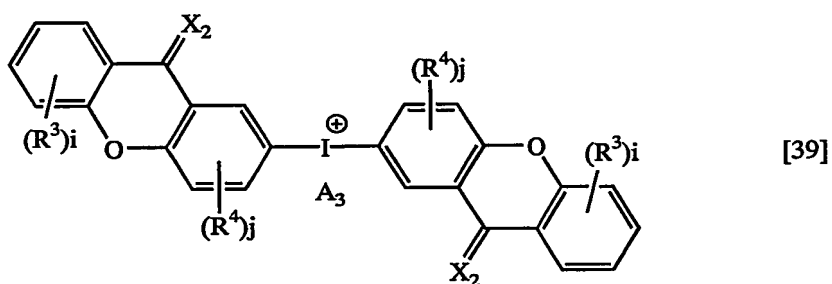


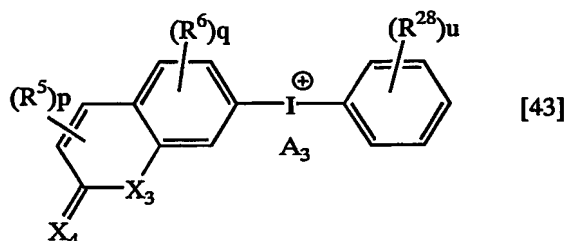
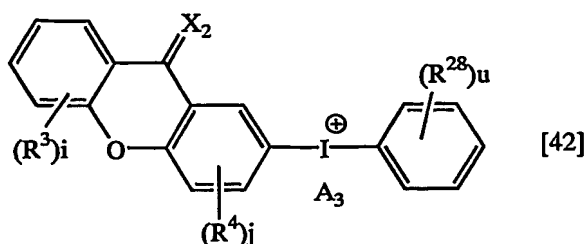


(式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 A 、 i 、 j 、 m 、 n 、 p 及び q は前記に同じ。)
 で示されるもの等が挙げられ、中でも、一般式〔16〕で示されるもの、
 一般式〔20〕で示されるもの等が好ましい。

一般式〔35〕で示されるヨードニウム塩としては、例えば下記一般

5 式〔39〕～〔43〕





(式中、 R^{2-8} はハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、 u は 0 ～ 5 の整数を表し、 $R^1 \sim R^6$ 、 $X_2 \sim X_4$ 、 A_3 、 i 、 j 、 m 、 n 、 p 及び q は前記に同じ。) で示されるもの等が挙げられ、中でも一般式 [39] ～ [41] で示されるもの等が好ましく、就中、一般式 [39] 及び [40] で示されるものがより好ましい。

一般式 [42] 及び [43] に於いて、 R^{2-8} で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

R^{2-8} で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ～ 6、好ましくは 1 ～ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記 $R^1 \sim R^6$ で示されるハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基の置換基として挙げられる低級アルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が好ましく、就中、メチル基、エチル基がより好ましい。

u は、通常 0 ～ 5、好ましくは 0 ～ 1 の整数を表す。

一般式〔16〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば
ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム クロライド、ジ
フェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ブロマイド、ジフ
ェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム パークロレート、ジ
5 フェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフルオロ
ボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキ
サフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-ス
ルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル-(キサンテン-9-
オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニ
10 ル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレー
ト、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラキス
{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ジフェニル-(キ
サンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフ
ェニル)ボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウ
15 ム テトラフェニルガレート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)
-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ジフェ
ニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタン
スルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-
20 イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-
(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジ
フェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスル
ホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-
ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イ
25 ル)-スルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサ
ンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホ
ネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ペンタ

- フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノエート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロドデカノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
- 10 ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
- 15 ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-4-イル)-スルホニウム
- 20 ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-4-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-4-イル)-スルホニウム
- 25 ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが挙げられ、中でも、例えばジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
- ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
- トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサントゲン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
- ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(

キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが好ましく、就中、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート等がより好ましい。

- 一般式 [18] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば
- ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム クロライド、
ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ブロマイド、
ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パークロレ
10 ート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラ
フルオロボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホ
ニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオ
ン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル-(
キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモ
15 ネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テト
ラフェニルボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スル
ホニウム テトラキス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレー
ト、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキ
ス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオ
20 ン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルガレート、ジフェニル-(キサ
ンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネ
ート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ノナフ
ルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)
-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(キサ
25 ンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェ
ニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホ
ネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム アセ

- テート、ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘプ
タフルオロブタノエート、ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-2-イル)-
スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ビス(4-メチルフェニル)-
(キサントレン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェ
5 ート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントレン-9-チオン-2-イル)-スルホ
ニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサントレン
-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビ
ス(4-メチルフェニル)-(キサントレン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム
ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサント
10 ン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニ
ル-(キサントレン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホス
フェート、ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム
テトラフェニルボレート、ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-4-イル)-
スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサント
15 ン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、
ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム p-トルエン
スルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェニル-(キサントレン-9
-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニ
ル-(キサントレン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレ
20 ート、ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフ
ルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサントレン-9-チオン-2-イル)
-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサ
ントレン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが好ま
しい。
- 25 一般式〔20〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば
ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニル-
(クマリン-7-イル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニル-(クマリン-

- 7-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロガレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルガレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノ

- エート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロドデカノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェニル-

(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタン
5 スルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエン
スルホネートが好ましく、就中、(クマリン-6-イル)-ジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、(クマリン-6-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートがより好ましい。

- 一般式 [2 1] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば
- 10 ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロ
ボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム
15 ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラキス
20 {3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム
テトラフルオロガレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリ
25 ン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタン
スルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム パーフルオ
オクタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スル

ホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノエート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが好ましい。

一般式〔39〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば

- ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム クロライド、ビス(キサ
ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、ビス(キサントレン-9-
オン-2-イル)ヨードニウム パークロレート、ビス(キサントレン-9-オン-
2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(キサントレン-9-オ
ン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(キサント
レン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(
キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネー
ト、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレ
ート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス {3,5
-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、ビス(キサントレン-9-
オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ
ート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガ
レート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペ
ンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨー
ドニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(キサントレン-9-オン-
2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(キサント
レン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、
ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンゼンスルホネート、
ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンズルホネー
ト、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-ドデシルペンゼン
ズルホネート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオ
ロペンゼンスルホネート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウ
ム 2,4-ジフルオロペンゼンスルホネート、ビス(キサントレン-9-オン-2-
イル)ヨードニウム ペンタフルオロペンゼンスルホネート、ビス(キサ
ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルペンゼンスル
ホネート、ビス(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(ト
リフルオロメチル)ペンゼンスルホネート、ビス(キサントレン-9-オン-2-

イル)ヨードニウム アセテート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロプタノエート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロデカネート等が挙げられ、中でも、例えばビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート等が好ましく、就中、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートがより好ましい。

一般式〔40〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム クロライド、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ブロマイド、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パークロレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(クマリン

- 7-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム アセテート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パーフルオロドデカネート等が挙げられ、中でも、例えばビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート等が好ましい。
- 一般式〔4 1〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば(クマリン-7-イル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム クロライド、(クマリン-7-イル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、(クマリン-7-イル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、(クマリン-7-イル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(クマリン-7-イル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、(クマリン-7-イル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキ

- サフルオロアンチモネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロガレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム アセテート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタ

ノエート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロデカノエート等が挙げられ、中でも、例えば(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム

5 ヘキサフルオロホスフェート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム

10 ノナフルオロブタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート等が好ましく、就中、例えば(クマリン-7-イル)-(キサントレン-9-オン-2-イル)ヨードニウム

ヘキサフルオロホスフェートが好ましい。

一般式〔42〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン

15 ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン ヘキサフルオロアルセネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン ヘキサフルオロアンチモネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン テトラフルオロボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン テトラキス{3,5-ビス(トリメチル)フェニル}ボレート、2-(フェニルヨードニオ)

20 キサントレン-9-オン テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン テトラフェニルガレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン

25 トリフルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン ノナフルオロブタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン

パーフルオロオクタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントレン-9-オン

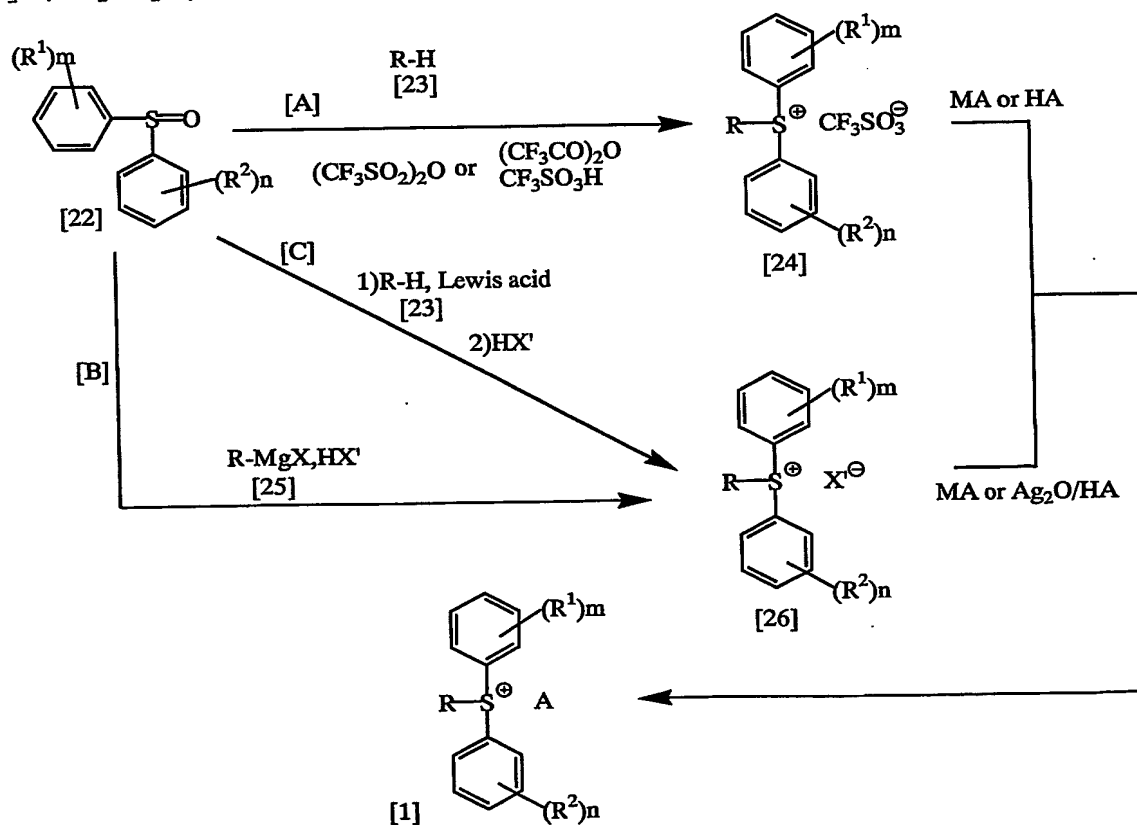
ペンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キ

サンテン-9-オン p-トルエンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キ
サンテン-9-オン p-ドデシルベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨード
ニオ)キサンテン-9-オン 4-フルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニ
ルヨードニオ)キサンテン-9-オン 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネ
5 ト、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン ペンタフルオロベンゼ
ンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン アセテー
ト、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン ペンタフルオロブタノ
エート、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン パーフルオロオク
タノエート、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン パーフルオロ
10 ドデカノエート等が挙げられ、中でも、例えば2-(フェニルヨードニオ)
キサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニ
オ)キサンテン-9-オン テトラフェニルボレート、2-(フェニルヨードニ
オ)キサンテン-9-オン トリフルオロメタンスルホネート、2-(フェニル
ヨードニオ)キサンテン-9-オン ノナフルオロブタンスルホネート、2-(
15 フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン p-トルエンスルホネート等が
好ましく、就中、例えば2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン ヘ
キサフルオロホスフェートがより好ましい。

一般式〔43〕で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば7
-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロホスフェート、7-(フェ
20 ニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロアルセネート、7-(フェニルヨ
ードニオ)クマリン ヘキサフルオロアンチモネート、7-(フェニルヨード
ニオ)クマリン テトラフェニルボレート、7-(フェニルヨードニオ)クマ
リン トリフルオロメタンスルホネート、7-(フェニルヨードニオ)クマリ
ン ノナフルオロブタンスルホネート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン
25 p-トルエンスルホネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン
ヘキサフルオロホスフェート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリ
ン ヘキサフルオロアルセネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマ

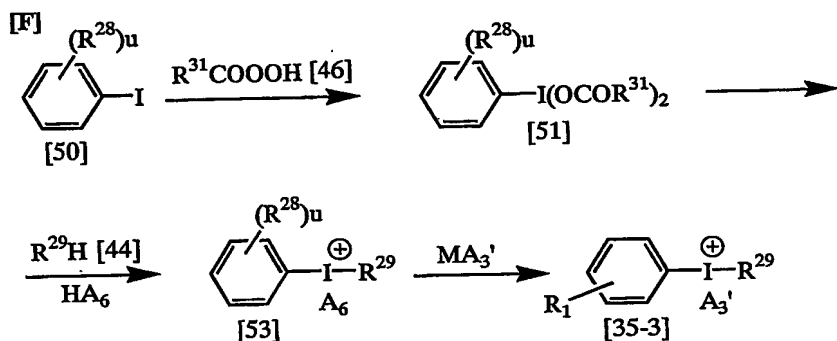
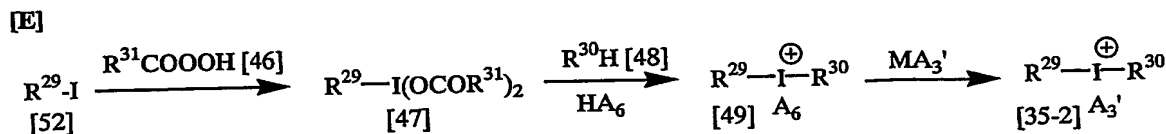
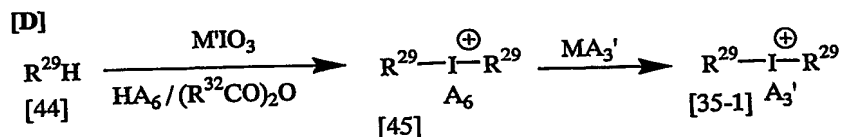
リン ヘキサフルオロアンチモネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン テトラフェニルボレート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン トリフルオロメタンスルホネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン ノナフルオロブタンスルホネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン p-トルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えば7-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロホスフェートが好ましい。

一般式 [1] で示されるスルホニウム塩は、例えば下記 [A]、[B]、[C] 法等によって合成し得る。



(式中、Mは金属原子を表し、X及びX' はハロゲン原子を表し、R、 R^1 、 R^2 、A、m及びnは前記に同じ。)

一般式 [35] で示されるヨードニウム塩は、例えば下記 [D]、[E]、[F] 法等によって合成し得る。



(式中、 R^{29} 及び R^{30} は、何れか一方が一般式 [2] で示される基を表し、他方が一般式 [3] で示される基を表し、 R^{31} は低級アルキル基又はハロ低級アルキル基を表し、 R^{32} は低級アルキル基又はハロ低級アルキル基を表し、 M' はアルカリ金属原子を表し、 A_6 は、ハロゲン原子、硫酸水素イオン若しくはパーフルオロアルキルカルボン酸由来のアニオンを表し、 A_3' は、目的とするアニオンを表し、 R^{28} 、 M 及び u は前記に同じ。)

10 M で示される金属原子としては、例えば銀原子、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等が挙げられ、中でも銀原子が好ましい。

X 及び X' で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

15 M' で示されるアルカリ金属原子としては、例えばリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等が挙げられ、中でも、例えばリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等

が好ましい。

5 $R^{3\ 1}$ 及び $R^{3\ 2}$ で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1～6、好ましくは 1～4 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記 $R^1 \sim R^6$ で示されるハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基のアルキル基の炭素数 1～6 の例示と同様のものが挙げられ、中でも、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が好ましく、就中、メチル基、エチル基がより好ましい。

10 $R^{3\ 1}$ 及び $R^{3\ 2}$ で示されるハロ低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1～6、好ましくは 1～4 の上記 $R^{3\ 1}$ で示される低級アルキル基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。）で置換したものが挙げられ、具体的には、例えば上記 R^7 で示される、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられるハロ低級アルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

20 A_6 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子、臭素原子が好ましい。

A_6 で示されるパーフルオロアルキルカルボン酸由来のアニオンとしては、例えばトリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸等に由来するものが挙げられる。

25 一般式〔46〕で示される過酸としては、例えば過酢酸、過プロピオン酸、トリフルオロ過酢酸等が挙げられ、これらは市販品を用いてもよいし、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸無水物等

の無水カルボン酸類と過酸化水素を反応させる方法等の常法に従って適宜合成したものを用いてもよい。

一般式〔23〕、〔25〕、〔44〕、〔48〕、〔50〕及び〔52〕で示される化合物は市販品を用いてもよいし、常法に従って適宜合成したものを用いてもよい。

即ち、本発明のスルホニウム塩の合成方法を詳細に述べると以下の如くである。

〔A〕法では、常法（Ber., 23, 1844 (1890)、J. Chem. Soc. (C), 2424 (1969)等を参照。）により合成された一般式〔22〕で示されるスルホキシドを、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、例えばヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、例えばベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素類又はこれらと例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類との混合溶媒に溶解させ、これに、一般式〔22〕で示されるスルホキシドに対して1～10倍モル（以下、〔A〕、〔B〕及び〔C〕法に関する記載に於いて、「倍モル」とは、一般式〔22〕で示されるスルホキシド等の原料化合物に対して何倍モル添加するかを意味する。）の一般式〔23〕で示される化合物、1～3倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸無水物或いは1～3倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸及び1～3倍モルのトリフルオロ酢酸無水物を-80～30℃で添加した後、-80～30℃で0.5～10時間攪拌反応させて、一般式〔24〕で示される化合物を得る。次いで、得られた一般式〔24〕で示される化合物を、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール溶液に溶解し、陰イオン交換樹脂で処理した後、これに0.9～1.5倍モルの酸（HA）を添加し、アルコールを留去した後、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

メチルイソブチルケトン，メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式〔1〕で示される本発明の化合物が得られる。または、得られた一般式〔24〕で示される化合物を、例えば塩化メチレン，1,2-ジクロロエタン，酢酸エチル，酢酸ブチル，プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート，メチルイソブチルケトン，メチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解し、0.9～1.5倍モルの酸塩（MA）の水溶液を添加し、5～30℃で0.5～10時間攪拌した後、水層を除去し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式〔1〕で示される化合物が得られる。

- 10 〔B〕法では、一般式〔22〕で示されるスルホキシドを、例えばエチルエーテル，イソプロピルエーテル，テトラヒドロフラン，1,2-ジメチルエーテル等のエーテル類、或いはこれらと例えば塩化メチレン，臭化メチレン，1,2-ジクロロエタン，クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばベンゼン，トルエン，キシレン等の芳香族炭化水素類等の
- 15 溶媒との混合溶媒に溶解し、これに 0.5～3 倍モルの一般式〔25〕で示されるグリニャール試薬（RMgX）を、要すれば例えばトリメチルシリルトリフレート，トリメチルシリルクロライド等の触媒存在下、-70～50℃で添加した後、-70～50℃で 0.5～10 時間攪拌反応させる。反応終了後、反応液を 0～30℃で例えば臭化水素酸水溶液，塩酸水溶液、ヨウ化水素酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液（HX'）で処理することにより、一般式〔26〕で示される化合物が得られる。得られた化合物を、例えばメタノール，エタノール，イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、これに 0.9～1.5 倍モルの酸（HA）を添加し、アルコール類を留去して、例えば塩化メチレン，1,2-ジクロ
- 20 ロエタン，酢酸エチル，酢酸ブチル，プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート，メチルイソブチルケトン，メチルエチルケトン等

の有機溶媒に再び溶解し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式〔1〕で示される本発明の化合物が得られる。または、得られた一般式〔26〕で示される化合物を、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解し、0.9～1.5 倍モルの酸塩（MA）の水溶液を添加し、5～30℃で 0.5～10 時間攪拌した後、水層を除去し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式〔1〕で示される本発明の化合物が得られる。

〔C〕法では、一般式〔22〕で示される化合物に、1～50 倍モルの一般式〔23〕で示される化合物及び1～10 倍モルの例えばハロゲン化アルミニウム（例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム等。）、ハロゲン化ホウ素（例えば三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素等。）、三ハロゲン化金属（例えば三塩化鉄、三臭化鉄、三臭化チタン、三塩化スズ、三臭化スズ等。）等のルイス酸を-20～180℃で 0.5～24 時間攪拌反応させ、例えば臭化水素酸水溶液、塩酸水溶液、ヨウ化水素酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液（HX）で処理することにより、一般式〔26〕で示される化合物が得られる。次いで、得られた化合物を、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、これに 0.9～1.5 倍モルの酸（HA）を添加し、アルコール類を留去して、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式〔1〕で示される本発明の化合物が得られる。または、得られた一般式〔26〕で示される化合物を、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ト、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解し、0.9~1.5 倍モルの酸塩 (MA) の水溶液を添加し、5~30℃で 0.5~10 時間攪拌した後、水層を除去し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式 [1] で示される本発明の化合物が得られる。

- 5 尚、以上述べた [A]、[B] 及び [C] 法により得られる一般式 [24] 及び [26] で示される化合物も、本発明の一般式 [1] で示されるスルホニウム塩に包含されるものである。

また、本発明のヨードニウム塩の合成方法を詳細に述べると以下の如くである。

- 10 [D] 法では、一般式 [44] で示されるヘテロ環含有芳香族化合物を、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸等の無水カルボン酸類、或いはこれらと例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の溶媒との混合溶媒に溶解し、これに一般式 [44] で示される化合物に対して 0.4~0.6 倍モル (以下、
- 15 [D]、[E] 及び [F] 法に関する記載に於いて、「倍モル」とは、一般式 [44] で示される化合物等の原料化合物に対して何倍モルかを意味する。) のヨウ素酸塩 ($M'I O_3$) を -70~30℃で添加した後、1~10 倍モルの例えば濃硫酸等の化合物 (HA_6) 或いはこれと例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸無水物等の無水カルボン酸類との
- 20 混酸を -70~30℃で 0.5~10 時間で滴下した後、-70~30℃で 0.5~10 時間攪拌反応させる。反応終了後、反応液を 0~30℃で氷水中に注入した後、例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類で抽出し、濃縮することにより一般式 [45] で示される化合物を得る。次いで、得られた一般式 [45] で
- 25 示される化合物を例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類に溶解させ、これに 1~

10 倍モルの化合物 (MA_3') の水溶液を注入し、 $0\sim 30^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 10$ 時間攪拌反応させると、目的とするカウンターアニオン A_3' を有する一般式 [35-1] で示されるヨードニウム塩が得られる。

[E] 法では、一般式 [52] で示されるヨード化ヘテロ環含有芳香
5 族化合物と、一般式 [46] で示される過酸とを反応させることにより、
一般式 [47] で示される化合物を合成する。次いで、得られた一般式
[47] で示される化合物を例えば無水酢酸、無水プロピオン酸等の無
水カルボン酸類、或いはこれらと例えば塩化メチレン、臭化メチレン、
1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の溶媒
10 との混合溶媒に溶解させ、これに $1\sim 10$ 倍モルの一般式 [48] で示さ
るヘテロ環含有芳香族化合物を $-80\sim 30^\circ\text{C}$ で添加した後、 $1\sim 10$ 倍モ
ルの化合物 (HA_6) を $-80\sim 30^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 10$ 時間で滴下した後、 $-80\sim 30^\circ\text{C}$
で $0.5\sim 10$ 時間攪拌反応させて、一般式 [49] で示される化合物を得
る。次いで、得られた一般式 [49] で示される化合物を例えば塩化メ
15 チレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲ
ン化炭化水素類に溶解させ、これに $1\sim 10$ 倍モルの化合物 (MA_3')
の溶液を注入し、 $0\sim 30^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 10$ 時間攪拌反応させると、目的とす
るカウンターアニオン A_3' を有する一般式 [35-2] で示されるヨ
ードニウム塩が得られる。

20 [F] 法では、一般式 [50] で示されるヨード化アリール化合物と
一般式 [46] で示される過酸とを反応させることにより、一般式 [5
1] で示される化合物を合成する。次いで、一般式 [44] で示される
ヘテロ環含有芳香族化合物を、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸等の
無水カルボン酸類、或いはこれらと例えば塩化メチレン、臭化メチレン
25 , 1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の溶
媒との混合溶媒に溶解させ、これに $1\sim 10$ 倍モルの一般式 [51] で示

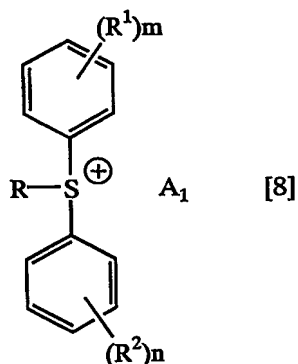
される化合物を $-80\sim 30^{\circ}\text{C}$ で添加した後、 $1\sim 10$ 倍モルの化合物(HA_6)を $-80\sim 30^{\circ}\text{C}$ で $0.5\sim 10$ 時間で滴下した後、 $-80\sim 30^{\circ}\text{C}$ で $0.5\sim 10$ 時間攪拌反応させて、一般式〔53〕で示される化合物を得る。次いで、得られた一般式〔53〕で示される化合物を例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類に溶解させ、これに $1\sim 10$ 倍モルの化合物(MA_3')の溶液を注入し、 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ で $0.5\sim 10$ 時間攪拌反応させると、目的とするカウンターアニオン A_3' を有する一般式〔35-3〕で示されるヨードニウム塩が得られる。

- 10 尚、以上述べた〔D〕、〔E〕及び〔F〕法により得られる一般式〔45〕、〔49〕及び〔53〕で示される化合物も本発明の〔35〕で示されるヨードニウム塩に包含されるものである。

一般式〔1〕で示される本発明のスルホニウム塩及び一般式〔35〕で示される本発明のヨードニウム塩のうち、 A 及び A_3 で示されるアニオンがハロゲン原子であるものは、種々の本発明のオニウム塩を合成する原料として有用であり、アニオンが無機強酸、スルホン酸及び上記一般式〔4〕で示される化合物に由来するものは、光カチオン性重合開始剤として有用であり、また、アニオンが無機強酸、有機酸及び上記一般式〔4〕で示される化合物に由来するものは、例えば液晶パネル、各種半
15 導体素子、配線基板の製造に使用されているレジスト組成物及びPS版、CTP版等の印刷材料を構成する酸発生剤としても優れた効果を奏する。

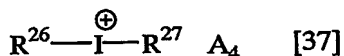
<1> 先ず、本発明のスルホニウム塩及びヨードニウム塩を光カチオン性重合開始剤として使用する場合について説明する。

光カチオン性重合開始剤として有用な本発明のスルホニウム塩として
25 は、例えば一般式〔8〕



- (式中、 A_1 は、無機強酸、スルホン酸又は上記一般式〔4〕で示される化合物由来のアニオンを表し、 R 、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記に同じ。)で示されるものが好ましく、中でも A_1 が一般式〔4〕で示される化合物及び一般式〔5〕で示される化合物由来のアニオンであるものが好ましい。

光カチオン性重合開始剤として有用な本発明のヨードニウム塩としては、例えば、一般式〔37〕

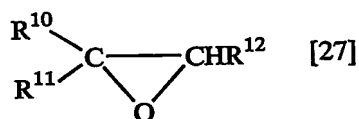


- 10 (式中 A_4 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式〔4〕で示される化合物由来のアニオンを表し、 R^{26} 、 R^{27} 及びその他の定義は前記に同じ。)で示されるものが挙げられ、中でも A_4 が一般式〔4〕で示される化合物及び一般式〔5〕で示される化合物由来のアニオンであるものが好ましい。
- 15 本発明のスルホニウム塩及びヨードニウム塩(以下、両者をオニウム塩と称する。)は、光照射によって酸を生じる。その際、反応系に各種のエポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーが存在すれば速やかに重合が開始される。

- 本発明の一般式〔8〕又は〔37〕で示されるオニウム塩を重合開始剤として用いて、エポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーを重合
20 或いは共重合させるには、例えば本発明の一般式〔8〕又は〔37〕で

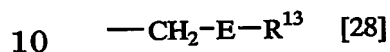
示されるオニウム塩と、これら各種モノマーとを適当な溶媒中或いは無溶媒で、要すれば不活性ガス雰囲気下、常法に従って重合反応を行えばよい。

エポキシモノマーとしては、例えば一般式〔27〕



5

〔式中、 R^{10} 及び R^{11} は夫々独立して、水素原子、低級アルキル基、アリール基又はカルボキシル基を表し、 R^{12} は、水素原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基、アリール基、低級アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、一般式〔28〕

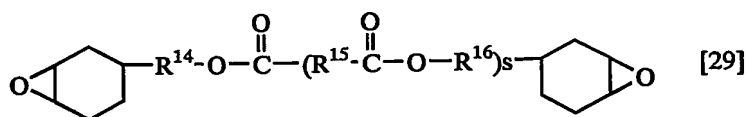


10

（式中、Eは酸素原子又は ---OCO--- 基を表し、 R^{13} はアルキル基、低級アルケニル基又はアリール基を表す。）で示される基、エポキシエチル基又はエポキシシクロヘキシル基を表す。また、 R^{10} と R^{12} とが結合し、隣接する炭素原子と一緒になって脂肪族環を形成していてもよ

い。）で示されるもの、一般式〔29〕

15



（式中、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ は夫々独立して低級アルキレン鎖を表し、sは0又は1の整数を表す。）で示されるもの等が挙げられる。

一般式〔27〕に於いて、 R^{10} 及び R^{11} で示される低級アルキル

基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～3のものが挙げられ、具体的には例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、

20

イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

一般式 [27] 及び [28] に於いて、 $R^{10} \sim R^{13}$ で示されるアリール基としては、通常炭素数 6 ~ 15、好ましくは 6 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

R^{12} 及び R^{13} で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 16 のものが挙げられ、具体的には、 R^{10} 及び R^{11} で示される低級アルキル基の例示と同様のもの、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノチル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-トリデシル基、イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イソオクタデシル

基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。

一般式〔27〕に於いて、 $R^{1,2}$ で示されるハロ低級アルキル基としては、例えば上記した如き $R^{1,0}$ 及び $R^{1,1}$ で示される低級アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン化（例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等。）された炭素数1～6、好ましくは1～3のものが挙げられ、具体的には、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基、パーフルオロペンチル基、パークロロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パークロロヘキシル基等が挙げられる。

$R^{1,2}$ で示されるヒドロキシ低級アルキル基としては、例えば上記 $R^{1,0}$ 及び $R^{1,1}$ で示される低級アルキル基の末端の水素原子がヒドロキシル基で置換されたものが挙げられる。

$R^{1,2}$ で示される低級アルコキシカルボニル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数2～7、好ましくは2～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキ

シカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、イソヘキシルオキシカルボニル基、sec-ヘキシルオキシカルボニル基、tert-ヘキシルオキシカルボニル基、ネオヘキシルオキシカルボニル基、シクロプロピルオキシカルボニル基、シクロブチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

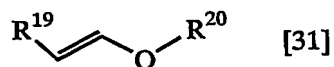
一般式〔28〕に於いて、 R^{1-3} で示される低級アルケニル基は、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数2~6、好ましくは2~3のものが挙げられ、具体的には、例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチルアリル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、1-シクロブテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

R^{1-0} と R^{1-2} とが結合し、隣接する炭素原子と一緒になって脂肪族環を形成している場合としては、炭素数5~10の飽和脂肪族環を形成している場合が挙げられる。これらの環の具体例としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環等が挙げられる。また、これらの脂肪族環は更に例えばベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環と縮合していてもよい。

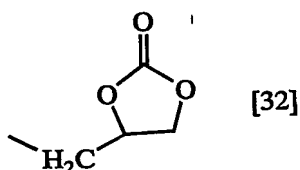
一般式〔29〕に於いて、 R^{1-6} で示される低級アルキレン鎖としては、通常炭素数1~6、好ましくは1~4のものが挙げられ、

具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

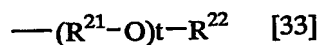
ビニルエーテルモノマーとしては、例えば一般式 [31]



- 5 (式中、 R^{19} は水素原子又は低級アルキル基を表し、 R^{20} はアルキル基、式 [32])



で示される基又は一般式 [33]



- 10 (式中、 R^{21} はアルキレン基を表し、 R^{22} は水素原子又はビニル基を表し、 t は 1 ~ 3 の整数を表す。) で示されるもの等が挙げられる。

一般式 [31] に於いて、 R^{19} で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、

- 15 イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、 sec -ヘキシル基、 $tert$ -ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R^{20} で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の

何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 12 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノチル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、ネオデシル基、*n*-ウンデシル基、イソウンデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、ネオウンデシル基、*n*-ドデシル基、イソドデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、ネオウンデシル基、*n*-トリデシル基、イソトリデシル基、*sec*-トリデシル基、*tert*-トリデシル基、ネオトリデシル基、*n*-テトラデシル基、イソテトラデシル基、*sec*-テトラデシル基、*tert*-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、*sec*-ペンタデシル基、*tert*-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。

一般式 [33] に於いて、 R^{2-1} で示されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 2 ~ 10、好ましくは 2 ~ 8 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状アルキレン基、例えばエチリデン基、プロピ

レン基、イソプロピリデン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、エチルエチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1,1-ジメチルトリメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン、1,3-ジメチルテトラメチレン、3-エチルテトラメチレン、1-メチルヘキサメチレン基、1-メチルヘプタメチレン基、1,4-ジエチルテトラメチレン基、2,4-ジメチルヘプタメチレン基、1-メチルオクタメチレン基、1-メチルノナメチレン基等の分枝状アルキレン基、例えばシクロプロピレン基、1,3-シクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,5-シクロヘプチレン基、1,5-シクロオクチレン基、1,5-シクロノニレン基、1,6-シクロデシレン基等の分枝状アルキレン基等が挙げられる。

一般式〔27〕で示されるエポキシモノマーの具体例としては、例えばエチレンオキサイド、1,2-エポキシプロパン、1,2-エポキシブタン、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、2,3-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,2-エポキシオクタデカン等のエポキシアルカン類、例えば 2,3-エポキシ-1,1,1-トリフルオロプロパン、2,3-エポキシ-1-クロロプロパン等のエポキシハロアルカン類、例えば 2,3-エポキシプロパノール等のエポキシアルコール類、例えばメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシ

ジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、例えばフェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、例えばアリールグリシジル等のアルケ
5 ニルグリシジルエーテル類、例えばメタクリル酸グリシジル等のグリシジルエステル類、2,3-エポキシエチルベンゼン、 α 、 α' -エポキシビベンジル、2,3-エポキシ-3-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン、エポキシコハク酸、エチル 2,3-エポキシ-3-フェニルブチレート、1,2,3,4-ジエポキシブタン、1,2-エポキシ-5-(エポキシエチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

- 10 一般式〔29〕で示されるエポキシモノマーの具体例としては、例えばビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。

一般式〔31〕で示されるビニルエーテルモノマーの具体例としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニル
15 エーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジ(エチレングリコール)モノビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類、例え
20 ば 1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、ジ(プロピレングリコール)ジビニルエーテル、トリ
25 (プロピレングリコール)ジビニルエーテル等のジビニルエーテル類、プロピレンカーボネート プロペニルエーテル等が挙げられる。

これらは夫々単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。

上記重合の方法としては、例えば溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられる。

- 5 重合溶媒としては、例えばクロロホルム、塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素類、例えば N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

- これらの溶媒は夫々単独で用いても、二種以上適宜組合せて用いても
10 よい。

重合は、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。不活性ガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

- 本発明の一般式〔8〕又は〔37〕で示されるオニウム塩の使用量は、使用するモノマーの種類によっても異なるが、モノマーに対して通常
15 0.1～200 重量%、好ましくは1～50 重量%である。

重合時に於けるモノマーの濃度は、モノマーの種類によっても異なるが、通常1～100 重量%（無溶媒）、好ましくは10～80 重量%である。
重合温度は、通常-78～120℃、好ましくは-20～50℃である。

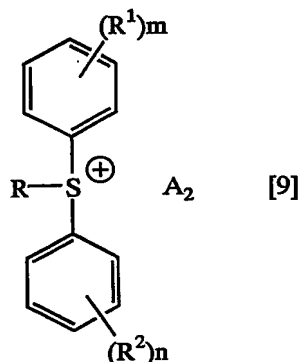
- 重合時間は、反応温度や反応させる本発明のオニウム塩及びモノマー
20 の、或いはそれらの濃度等の反応条件により異なるが、通常1～50 時間である。

反応後の後処理等は、この分野に於いて通常行われる後処理法に準じて行えばよい。

- <2>次に、本発明のオニウム塩を化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として使用する場合について説明する。
25

酸発生剤として使用する本発明のスルホニウム塩としては、例えば一

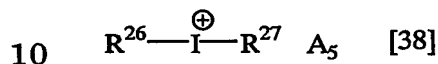
般式 [9]



(式中、 A_2 は、無機強酸、有機酸又は上記一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、 R 、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記に同じ。)

- 5 で示されるもの（一般式 [1] で示されるスルホニウム塩のうち、 A で示されるアニオンが、無機強酸、有機酸又は上記一般式 [4] で示される化合物由来のものに相当。）が好ましい。

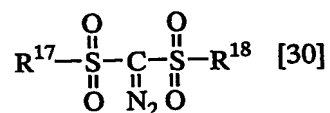
酸発生剤として使用する本発明のヨードニウム塩としては、例えば一般式 [3 8]



(式中、 A_5 は、無機強酸、有機酸又は上記一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、 R^{26} 、 R^{27} 及びその他の定義については前記に同じ。) で示されるもの等が挙げられる。

- 15 本発明の一般式 [9] 及び [3 8] で示されるオニウム塩は酸発生剤として単独で使用することも可能であるが、他の酸発生剤と組み合わせて使用する方が、より高い効果が期待できる。特に、弱酸を発生する酸発生剤である、アルキル基を懸垂する例えばジアゾジスルホン化合物等と組み合わせて用いた場合には、本発明のオニウム塩は酸発生剤として非常に優れた効果を発揮する。

- 20 組み合わせて使用するジアゾジスルホン化合物としては、例えば一般式 [3 0]



(式中、 R^{17} 及び R^{18} は夫々独立してアルキル基を表す。) で示されるもの等が挙げられる。

一般式 [30] に於いて、 R^{17} で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1～8 のもの、好ましくは 3～8 のものが挙げられ、中でも分枝状又は環状のものが好ましく、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

R^{18} で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよいが、通常炭素数 3～8 のものが挙げられ、中でも分枝状或いは環状のものが好ましく、具体的には、例えばイソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、シクロプロピル基、シクロブチ

ル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

一般式〔30〕で示されるジアゾスルホン化合物の具体例としては、例えばビス（1-メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル-1-メチルエチルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニル-1-メチルエチルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、ビス（オクタンスルホニル）ジアゾメタン、メチルエチルスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、1-メチルエチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、1,1-ジメチルエチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

本発明の一般式〔9〕及び〔38〕で示されるオニウム塩の使用量は、単独で用いるときは化学増幅型レジスト組成物中の樹脂量に対して通常0.1～10重量％、好ましくは0.5～5重量％であり、他の酸発生剤と組み合わせて用いる場合は、樹脂量に対して通常0.05～5重量％、好ましくは0.1～3重量％である。他の酸発生剤の使用量は、樹脂量に対して通常1～10重量％であり、好ましくは3～7重量％である。

本発明の一般式〔9〕及び〔38〕で示されるオニウム塩は、例えば高圧水銀ランプ光、メタルハライドランプ光、遠紫外線光、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光（157nm）、電子線（EB）、軟X線等の照射によっても酸を発生する。従って、本発明の一般式〔9〕及び〔38〕で示されるオニウム塩は、

高圧水銀ランプ光、メタルハライドランプ光、遠紫外線光、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光(157nm)、電子線又は軟X線照射用、特に高圧水銀ランプ光、メタルハライドランプ光照射用のレジストの酸発生剤として有用である。

- 5 本発明の一般式〔8〕、〔9〕、〔37〕及び〔38〕で示されるオニウム塩は、カチオン部にヘテロ環を含有しているため、従来のオニウム塩よりも吸収波長領域が高く、例えば高圧水銀ランプ光、メタルハライドランプ光、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、放射線等の
- 10 照射による酸発生効率が向上する。特に、これらの化合物は、例えば高圧水銀ランプ光、メタルハライドランプ光等の波長領域に吸収波長を有するため、これらを光源として用いれば、従来使用していた増感剤を添加することなく、効率よく酸を発生し得る。

- また、本発明のオニウム塩は、400nm以上の吸収波長を殆ど有さない
- 15 ため、可視光領域に於ける透明性がよく、それ故、これを例えばコーティング剤、接着剤、塗料等の光カチオン重合開始剤として用いれば、得られるポリマーの透明性に影響を殆ど与えないという効果を奏する。

- また、本発明の一般式〔37〕及び〔38〕で示されるヨードニウム塩の中でもカチオン部にヘテロ環を2つ含有するものは、高圧水銀ラン
- 20 プやメタルハライドランプを光源として用いた場合に、光の吸収効率がより向上するため、これらを光源として用いれば、より効率よく酸を発生し得る。

- また、本発明の一般式〔8〕、〔9〕、〔37〕及び〔38〕で示されるオニウム塩は、従来スルホニウム塩及びヨードニウム塩が有していた、
- 25 そのカウンターアニオンがPF₆⁻等の場合は、光硬化が著しく低下するという問題を生じさせることなく、これらカウンターアニオンを有した

ものを用いた場合でも高い硬度を有するポリマーを生成し得る。

これに対し、本発明の類似化合物である 2-(フェニルヨードニウム)キサント-9-オン テトラフルオロボレート (BF_4^-) は、カチオン部にヘテロ環を 1 つ含有するヨードニウム塩であるが、アニオンが無機強酸の中でも弱い酸由来の BF_4^- であるため、高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等を光源として用いる場合に、例えば酸発生効率が低い、増感剤を添加する必要がある等の欠点を有する。

従って、上記一般式 [8] 及び [3 7] で示されるオニウム塩を光カチオン性重合開始剤として用いた場合には、良好な透明性と高い硬度とを有するポリマーを生成することができ、一般式 [9] 及び [3 8] で示されるオニウム塩をレジスト用酸発生剤として用いた場合には、高い感度のレジスト組成物を調製し得る。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない

15

実施例

実施例 1. (クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及びクマリン 17.5g(0.12mol)を 1,2-ジクロロメタン 160ml に溶解させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を -70~-60℃ で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、2 間攪拌反応させた。反応終了後、これを水 160ml で 5 回洗浄し、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製して、目的物 32.1g を淡黄色ガラス状物として得た。(収率 67%)

25

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 6.53(1H, d, Ar-H), 7.55(1H, d, Ar-H), 7.71

～7.79(11H, m, Ar-H), 8.02(1H, d, Ar-H), 8.49(1H, s, Ar-H),

実施例 2. (クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオ
ロホスフェートの合成

5 実施例 1 で得られた(クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ト
リフルオロメタンスルホネート 24.0(0.05mol)を 1,2-ジクロロメタン
200ml に溶解し、これにヘキサフルオロリン酸カリウム 18.4g(0.1mol)
及び水 200ml を添加し、室温で 2 時間攪拌した。次いで、これを分液
し、得られたジクロロメタン層に更にヘキサフルオロリン酸カリウム
10 9.2g(0.05mol)及び水 100ml を添加し、室温で 2 時間攪拌させた。次い
で、これを分液し、得られたジクロロメタン層を水 200ml で洗浄し、
減圧濃縮乾固し、目的物 23.8g を淡黄色ガラス状物として得た。(収率
98%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} : 6.63(1\text{H}, \text{d}, \text{Ar-H}), 7.55(1\text{H}, \text{d}, \text{Ar-H}), 7.69$
15 $\sim 7.82(11\text{H}, \text{m}, \text{Ar-H}), 7.92(1\text{H}, \text{d}, \text{Ar-H}), 8.19(1\text{H}, \text{s}, \text{Ar-H});$

実施例 3. ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ト
リフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol) 及びキサンテン-9-オン
20 19.6g(0.1mol)を 1,2-ジクロロメタン 320ml に溶解させ、これにトリフ
ルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を -70 \sim -60 $^{\circ}\text{C}$ で滴下し、
徐々に室温まで上昇させ、4 時間攪拌反応させた。反応終了後、これを
水 160ml で 4 回洗浄し、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をカラム
クロマトグラフィーで精製して、目的物 30.7g を淡褐色ガラス
25 状物として得た。(収率 58%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm} : 7.49(1\text{H}, \text{t}, \text{Ar-H}), 7.60(1\text{H}, \text{d}, \text{Ar-H}), 7.72$

～7.86(11H, m, Ar-H), 7.94(1H, d, Ar-H), 8.25(1H, t, Ar-H), 8.48(1H, d, Ar-H)

実施例 4. ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘ

5 キサフルオロフォスフェートの合成

実施例 2 で使用したジフェニル-(クマリン-6-イル)-スルホニウム ト
リフルオロメタンスルホネートの代わりにジフェニル-(キサンテン-9-オ
ン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート
26.5g(0.05mol)を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、目的物

10 24.6g を淡褐色ガラス状物として得た。(収率 94%)

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 7.27(1H, t, Ar-H), 7.59(1H, d, Ar-H), 7.72
～7.89(11H, m, Ar-H), 7.94(1H, d, Ar-H), 8.25(1H, t, Ar-H), 8.48(1H, d,
Ar-H)

15 実施例 5. ビス(クマリン-7-イル)-ヨードニウム ヘキサフルオロホス
フェートの合成

クマリン 14.6g(0.1mol)を無水酢酸 50ml に溶解し、これにヨウ素酸
カリウム 10.7g(0.05mol)を 0℃で添加した。次いで、これに濃硫酸
25g(0.25mol)と無水酢酸 30g の混酸を 0～7℃で 2 時間で滴下し、徐々
20 に室温まで上昇させ、5 時間攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml
中に反応液を注入し、六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加し
た。これに、1,2-ジクロロメタン 100ml を注入し、室温で 2 時間攪拌し
た。析出した結晶を濾取し、淡黄色結晶 8.0g を得た。得られた結晶を
アセトン 60ml に溶解し、酢酸エチル 100ml を徐々に注入して結晶を
25 析出させた。濾取し、50℃で 2 時間真空乾燥して、目的物 6.5g を淡黄
色結晶として得た。(収率 23%)

融点：227～228℃（分解）

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm : 6.64(2H, d, Ar-H), 7.56(2H, d, Ar-H),
8.06(2H, d, Ar-H), 8.42(2H, d, Ar-H), 8.61(2H, s, Ar-H)

5 実施例 6. ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)-ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートの合成

キサンテン-9-オン 19.6g(0.1mol)を無水酢酸 100ml に懸濁し、これ
にヨウ素酸カリウム 10.7g(0.05mol)を 0℃で添加した。次いで、これに
濃硫酸 25g(0.25mol)と無水酢酸 30g の混酸を 0～7℃で2時間で滴下
10 し、徐々に室温まで上昇させ6時間攪拌反応させた。反応終了後、氷水
200ml 中に反応液を注入し、1,2-ジクロロメタン 100ml を加え、不溶物
を溶解させた。そこに、六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加
し、室温で2時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、黄褐色結晶 8.0g
を得た。得られた結晶をアセトン 100ml に溶解し、酢酸エチル 100ml
15 を徐々に注入して結晶を析出させた。濾取し、50℃で2時間真空乾燥し
て、目的物 6.6g を黄褐色結晶として得た。（収率 20%）

融点：223℃（分解）

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm : 7.53(2H, t, Ar-H), 7.69(2H, d, Ar-H), 7.85
～7.94(4H, m, Ar-H), 8.20(2H, d, Ar-H), 8.75(2H, d, Ar-H), 9.23(2H,
20 s, Ar-H)

実施例 7. 7-(フェニルヨードニオ) クマリン ヘキサフルオロホス
フェートの合成

クマリン 7.3g(0.05mol) 及びヨードベンゼンジアセテート
25 16.1g(0.05mol)を無水酢酸 80ml に懸濁させ、これに濃硫酸
10g(0.1mol)を 0～7℃で1時間で滴下し、徐々に室温まで上昇させ8時

間攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml 中に反応液を注入し、1,2-ジクロロメタン 150ml を加え不溶物を溶解させた。これに六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加し、室温で2時間攪拌した。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層を水 100ml で2回洗浄した。

- 5 得られたジクロロメタン層を減圧で半濃縮し、析出した結晶を濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、目的物 2.4g を淡黄色結晶として得た。(収率 10%)

融点：211℃ (分解)

- $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 6.64(1H, d, Ar-H), 7.57(3H, t, Ar-H),
10 7.68(1H, t, Ar-H), 8.05(1H, d, Ar-H), 8.25(2H, d, Ar-H), 8.41(1H, d, Ar-H), 8.63(1H, s, Ar-H),

実施例 8. 2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-2-オン ヘキサフルオロホスフェートの合成

- 15 キサンテン-9-オン 9.8g(0.05mol) 及びヨードベンゼンジアセテート 16.1g(0.05mol) を無水酢酸 80ml に懸濁させ、これに濃硫酸 10g(0.1mol)を0～7℃で1時間で滴下し、徐々に室温まで温度を上昇させ8時間攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml 中に反応液を注入し、トルエン 150ml を加え不溶物を溶解させ、分液した。水層に六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加し、室温で2時間攪拌させた。
20 析出した結晶を濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、目的物 16.1g を淡黄色結晶として得た。(収率 59%)

融点：222℃ (分解)

- $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 7.51～7.58(3H, m, Ar-H), 7.69(2H, t, Ar-H), 7.83(1H, d, Ar-H), 7.93(1H, t, Ar-H), 8.20(1H, d, Ar-H),
25 8.36(2H, d, Ar-H), 8.62(1H, d, Ar-H), 9.05(1H, s, Ar-H)

比較例 1. ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
トリフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及びチオキサンテン-9-オン
5 21.2g(0.1mol)を 1,2-ジクロロメタン 320ml に懸濁させ、これにトリフ
ルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を-70~-60℃で滴下し、
徐々に室温まで上昇させ、3時間攪拌反応させた。反応終了後、これを
水 320ml で5回洗浄し、得られたジクロロメタン層を減圧濃縮乾固し、
得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 18.6g
10 を黄色ガラス状物質として得た。(収率 34%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 7.40~7.83(11H, m, Ar-H), 7.93(1H, q, Ar-H), 8.02(1H, d, Ar-H), 8.27(1H, q, Ar-H), 8.54(1H, d, Ar-H), 8.60(1H, d, Ar-H), 8.68(1H, s, Ar-H)

15 比較例 2. ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム
ヘキサフルオロホスフェートの合成

実施例 2 で使用したジフェニル-(クマリン-6-イル)-スルホニウム ト
リフルオロメタンスルホネートの代わりにジフェニル-(チオキサンテン
-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート
20 13.7g(0.025mol)を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、目的物
13.0g を黄色ガラス状物として得た。(収率 96%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm: 7.45~7.85(11H, m, Ar-H), 7.96(1H, q, Ar-H), 7.98(1H, d, Ar-H), 8.08(1H, q, Ar-H), 8.52(1H, d, Ar-H), 8.60(1H, d, Ar-H), 8.73(1H, s, Ar-H)

25

比較例 3. ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スル

ホニウム ヘキサフルオロフォスフェートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及び 2-クロロチオキサンテン-9-オン 24.6g(0.1mol)を 1,2-ジクロロメタン 320ml に懸濁させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を -70~-60℃で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、3時間攪拌反応させた。反応終了後、これを水 320ml で5回洗浄し、得られたジクロロメタン層にヘキサフルオロリン酸カリウム 18.4g(0.1mol)及び水 200ml を添加し、室温で2時間攪拌させた。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層に更にヘキサフルオロリン酸カリウム 9.2g(0.05mol)及び水 100ml を添加し、室温で2時間攪拌した。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層を水 200ml で洗浄し、減圧濃縮乾固し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 4.0g を淡黄色ガラス状物質として得た。(収率 7%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 7.79~7.95(11H, m, Ar-H), 8.05(1H, d, Ar-H), 8.14(1H, d, Ar-H), 8.31(1H, d, Ar-H), 8.37(1H, s, Ar-H), 8.73(1H, s, Ar-H)

比較例 4. ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及び 2,4-ジエチルキサンテン-9-オン 26.8g(0.1mol)を 1,2-ジクロロメタン 320ml に溶解させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を -70~-60℃で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、4時間攪拌反応させた。反応終了後、これを水 160ml で4回洗浄し、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製して、目的物 38.6g を黄色ガラス状物として得た。(収率 64%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm : 1.28(3H, t, CH_3), 1.38(3H, t, CH_3), 2.80(2H, q, CH_2), 2.93(2H, q, CH_2), 7.46(1H, s, Ar-H), 7.70~7.85(11H, m, Ar-H), 8.07(1H, w, Ar-H), 8.28(1H, s, Ar-H), 8.66(1H, s, Ar-H)

5 比較例 5. ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートの合成

実施例 2 で使用したジフェニル-(クマリン-6-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの代わりにジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート 30.1g(0.05mol)を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、目的物 29.0g を黄色ガラス状物として得た。(収率 97%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm : 1.32(3H, t, CH_3), 1.36(3H, t, CH_3), 2.77(2H, q, CH_2), 2.91(2H, q, CH_2), 7.46(1H, s, Ar-H), 7.72~7.85(11H, m, Ar-H), 8.05(1H, w, Ar-H), 8.28(1H, s, Ar-H), 8.71(1H, s, Ar-H)

15

比較例 6. 2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン テトラフルオロボレーートの合成

キサンテン-9-オン 9.8g(0.05mol) 及びヨードベンゼンジアセテート 16.1g(0.05mol) を無水酢酸 80ml に懸濁させ、これに濃硫酸 10g(0.1mol)を 0~7℃で 1 時間で滴下し、徐々に室温まで温度を上昇させ 8 時間攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml 中に反応液を注入し、トルエン 150ml を加え不溶物を溶解させた。分液し、水層にテトラフルオロホウ酸カリウム 12.6g(0.1mol)を添加し、室温で 2 時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、50℃で 2 時間真空乾燥して、2-(フェニルヨードニオ)キサンテン-9-オン テトラフルオロボレート 11.4g を淡橙色結晶として得た。(収率 47%)

25

融点：229～231℃（分解）

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm : 7.51～7.56(3H, Q, Ar-H), 7.66～7.73(2H, m, Ar-H), 7.83(1H, d, Ar-H), 7.93(1H, t, Ar-H), 8.20(1H, d, Ar-H), 8.36(2H, d, Ar-H), 8.62(1H, d, Ar-H), 9.06(1H, s, Ar-H)

5

実施例 9. 紫外－可視吸収スペクトルの測定

実施例 1～8 及び比較例 1～6 の化合物の 0.0016(w/v)% アセトニトリル溶液（約 3×10^{-5} mol/l）を調製し、紫外－可視吸収スペクトルを測定した。また、参考としてトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロ
10 フォスフェート（参考例 1）、ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロ
ホスフェート（参考例 2）の吸収スペクトルも同様に測定した。極大吸収波長（nm）及びその波長に於ける分子吸光係数（ ϵ ）、並びに
300nm、350nm、400nm に於ける分子吸光係数（ ϵ ）を示した結果を表 1 に示す。また、スルホニウム塩に関する吸収曲線データを図 1 及び
15 図 2 に示し、ヨードニウム塩に関する吸収曲線データを図 3 に示す。

尚、図 1 に於いて各線は夫々以下のものを示す。

- 線：本発明に係るスルホニウム塩（実施例 1）
- ◇—線：本発明に係るスルホニウム塩（実施例 2）
- △—線：本発明に係るスルホニウム塩（実施例 3）
- 20 —○—線：本発明に係るスルホニウム塩（実施例 4）

図 2 に於いて各線は夫々以下のものを示す。

- ◇—線：比較例 1 の化合物
- △—線：比較例 2 の化合物
- 線：比較例 3 の化合物
- 25 …×…線：比較例 4 の化合物
- …○…線：比較例 5 の化合物

—+—線：参考例 1 の化合物

図 3 に於いて各線は夫々以下のものを示す。

—□—線：本発明に係るヨードニウム塩（実施例 5）

—◇—線：本発明に係るヨードニウム塩（実施例 6）

5 —△—線：本発明に係るヨードニウム塩（実施例 7）

—○—線：本発明に係るヨードニウム塩（実施例 8）

—×—線：比較例 6 の化合物

—+—線：参考例 2 の化合物

表 1

光カチオン重合開始剤	極大吸収波長(nm)		分子吸光係数		
	(分子吸光係数)		300nm	350nm	400nm
実施例 1 の化合物	243(39380)	310(6593)	5634	174	0
実施例 2 の化合物	243(40130)	310(6864)	6063	229	0
実施例 3 の化合物	248(44410)	335(5260)	1646	32	0
実施例 4 の化合物	248(44290)	336(5270)	2127	31	0
比較例 1 の化合物	315(16010)	371(2773)	12210	2524	592
比較例 2 の化合物	315(15820)	378(2688)	12000	2444	519
比較例 3 の化合物	321(19070)	387(4464)	8689	3136	2251
比較例 4 の化合物	324(16000)	379(3731)	12750	4623	2564
比較例 5 の化合物	324(15890)	379(3731)	12680	4560	2522
実施例 10 の化合物	248(42240)	310(13420)	11730	382	32
実施例 11 の化合物	252(54540)	335(9246)	6332	3302	39
実施例 12 の化合物	241(31370)	309(6376)	5512	0	0
実施例 13 の化合物	248(41130)	337(5347)	2198	1411	0
比較例 6 の化合物	248(41130)	337(5347)	2890	1821	0
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート	197(59090)	233(18220)	175	50	0
ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート	194(35600)	229(14400)	207	0	0

図 1 及び 2 の結果から明らかなように、既存のスルホニウム塩であるトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート（参考例 1）は、300nm 以上の吸収を殆ど有さない、また、チオキサントン骨格を有するスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート（比較例 1～5）は、400nm 以上の領域に吸収を有するため、黄色を呈する。従って、これら

を例えば、紫外域（300nm～）以上の波長を有効波長とする高圧水銀ランプ光を光源とする光カチオン性重合開始剤として用いてモノマーの重合を行わせる場合には、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート（参考例 1）では、例えば酸発生効率が悪いという問題が、
5 またチオキサントン骨格を有するスルホニウム塩（比較例 1～5）では、例えば酸発生効率はよいがこれらの化合物自体が可視領域に於いて黄色を呈するため、得られるポリマーも黄色みを帯びて透明性が低い等の問題点を有している。

これに対して、本発明のスルホニウム塩は、300nm～360nm 領域に吸収を有しており、400nm 以上では吸収を有さないため、これを高圧水銀ランプを光源とする光カチオン性重合開始剤として用いてモノマーの重合を行えば、効率よく酸を発生し、また得られるポリマーは可視領域に於いて透明性の良好な化合物となることが分かった。

また、図 3 の結果から明らかなように、既存のヨードニウム塩である
15 ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートが 300nm 以上の吸収を殆ど有さないのに対して、本発明のヨードニウム塩は、300nm 以上の吸収を有しており、また 400nm 以上の吸収を殆ど有さないことから、本発明のスルホニウム塩と同様に、これらを高圧水銀ランプ等を光源とする光カチオン性重合開始剤として用いてモノマーの重合
20 を行えば、効率よく酸を発生し、また得られるポリマーは可視領域に於いて高い透明性を示すものとなることが分かった。

実施例 10. 光硬化試験

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 7g、シクロヘキセンオキサイド 3g、及び光カチオン性重合開始剤として実施例 2～4 により得られた化合物の 50% (w/w)炭酸ブ
25

ロピレン溶液 0.20g を混合した。この溶液をガラス板上に膜厚が $40 \pm 10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、50W/cm 高圧水銀灯で 60 秒照射した。その直後と一日後の鉛筆硬度を測定した。また、比較例としてトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートの光硬化試験も同時に

5 行った。その結果を表 2 に示す。

表 2

光カチオン重合開始剤	直後	一日後
実施例 2 の化合物	H B	H
実施例 5 の化合物	H B	H
実施例 6 の化合物	4 H	4 H
実施例 8 の化合物	H B	H
比較例 1 の化合物	H B	H
比較例 2 の化合物	4 H	4 H
比較例 5 の化合物	H B	H
比較例 6 の化合物	2 B	B
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート	H B	H B
ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート	H B	H B

表 2 から明らかなように、実施例 2 のスルホニウム塩と、トリフェニル
スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート、また実施例 5、6 及
び 8 のヨードニウム塩とジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロフォ
10 スフェートを比較すると、本発明のスルホニウム塩及びヨードニウム塩
は、硬化直後では既存のスルホニウム塩及びヨードニウム塩と同等若し
くはそれ以上の硬度を示し、硬化一日後では既存のスルホニウム塩及び
ヨードニウム塩よりも高い硬度を示すことが分かった。

また、比較例 1、2 及び 5 のチオキサントン骨格を有するスルホニウ
15 ム塩と本発明のスルホニウム塩（実施例 2）を比較すると、比較例 2 の

化合物では本願の化合物よりも高い硬度を示すが、表 1 の考察にも述べたように、チオキサントン骨格を有するスルホニウム塩は、黄色を呈するため、例えばコーティング剤、接着剤、塗料等に使用する場合、得られるポリマーの透明性が悪くなるため好ましくない。

- 5 更に、実施例 8 の化合物 (PF_6^-) と比較例 6 の化合物 (BF_4^-) を比較すると、本発明のヨードニウム塩の方が、既存のヨードニウム塩よりも硬化直後及び硬化一日後共に高い硬度を示すことが分かった。また、実施例 5 及び 6 と実施例 8 との結果を比較すると、ヨードニウム塩の場合は、一般式 [35] に於ける R^{26} と R^{27} とが何れも一般式 [2]
- 10 又は [3] で示されるものから得られるポリマーの方が硬度がより高くなることが分かった。

実施例 11. 光重合試験

- 光カチオン性重合開始剤として実施例 4～8 により得られた化合物の
- 15 20% (w/w) 炭酸プロピレン溶液を調整し、これらをシクロヘキセンオキシド 50.00g 中に重合開始剤濃度が 0.5% (w/w) となるように加え、よく混和させた。この溶液を 5 ml 取り試験管に入れ、窒素バブリング後、パラフィルムで蓋をした。この反応液の内温を水浴で 17～22℃ の間に調整し、100W 高圧水銀灯 (富士ガラス(株)社製: HL-100 型) で測定距離 7
- 20 cm にて所定時間光照射した後、過剰のメタノール溶液にポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを数回洗浄した後、ガラスフィルターでろ過し乾燥させた。重合率は、ポリマーの乾燥後の重量を、試験管に投入した時点でのモノマー重量で割ることにより算出した。

照射時間に対する重合率を測定した。その結果を図 4 に示す。

- 25 尚、図 4 に於いて各線は夫々以下のものを示す。

—□—線: 実施例 4 の化合物

—◇—線：実施例 6 の化合物

・+・線：比較例 2 の化合物

5 ..△..線：比較例 3 の化合物

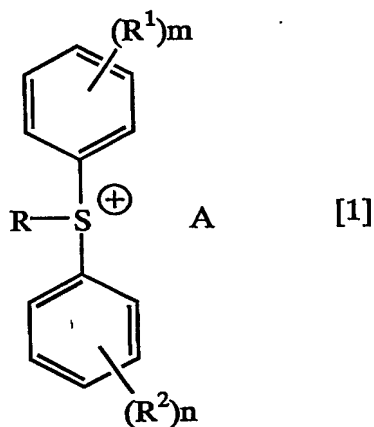
図 4 の結果から明らかなように、実施例 2、4～6 の化合物は、これらを重合開始剤として使用した場合、比較例 2 及び 3 の化合物を重合開始剤として使用した場合とほぼ同様の重合率を示すことが分かった。

10 産業上の利用の可能性

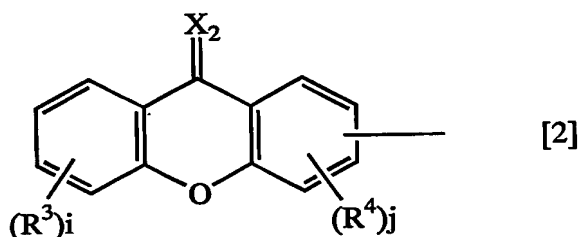
本発明のオニウム塩は、カチオン部にヘテロ環を含有するため、例えば高圧水銀ランプ光、メタルハライドランプ光、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、放射線等、特に高圧水銀ランプ光、メタルハ
15 ライドランプ光等に於ける光吸収効率が低い。それ故、一般式〔8〕、〔9〕、
〔37〕及び〔38〕で示されるオニウム塩は、従来のオニウム塩に比較して、各種光源の中でも、特に高圧水銀ランプやメタルハライドを光源として用いた場合に於ける酸発生効率が向上する等の利点を有している。しかも、本発明のオニウム塩は、400nm以上の吸収を殆ど有してい
20 ないため、これを光カチオン重合開始剤として使用した場合に得られるポリマーは、可視領域での透明性に殆ど影響を与えないという効果を奏する。また、これらオニウム塩を化学増幅型レジスト用酸発生剤として使用した場合は、高圧水銀ランプやメタルハライドランプの光源に対して高感度のレジスト組成物を調製し得る。

請 求 の 範 囲

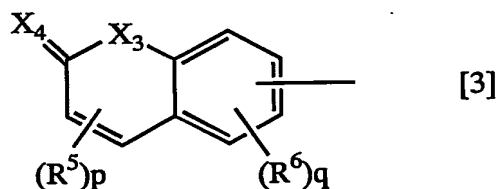
1. 一般式 [1] 又は [35] で示されるヘテロ環含有オニウム塩。



[式中、R は、一般式 [2]

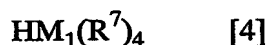


5 (式中、R³ 及び R⁴ は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₂ は酸素原子又は硫黄原子を表し、i は 0～4 の整数を表し、j は 0～3 の整数を表す。) で示される基又は一般式 [3]

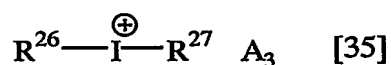


10 (式中、R⁵ 及び R⁶ は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリ

ール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 m 及び n は夫々独立して 0 ～ 5 の整数を表し、 A は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]



(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。]

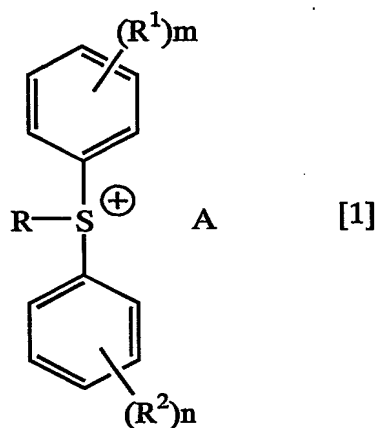


[式中、 R^{26} 及び R^{27} は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、上記一般式 [2] で示される基又は上記一般式 [3] で示される基を表し、 A_3 は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、 A_3 は、一般式 [36]

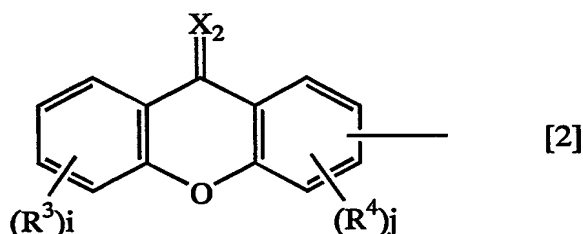


(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。) で示される無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンである。]

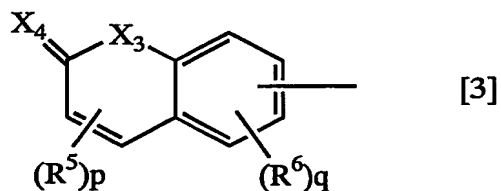
2. ヘテロ環含有オニウム塩が、一般式 [1]



〔式中、R は、一般式 [2]

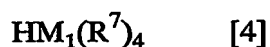


(式中、R³ 及び R⁴ は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₂ は酸素原子又は硫黄原子を表し、i は 0～4 の整数を表し、j は 0～3 の整数を表す。) で示される基又は一般式 [3]



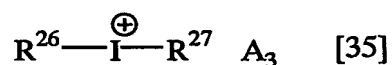
(式中、R⁵ 及び R⁶ は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₃ 及び X₄ は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表

し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 m 及び n は夫々独立して 0 ～ 5 の整数を表し、 A は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]

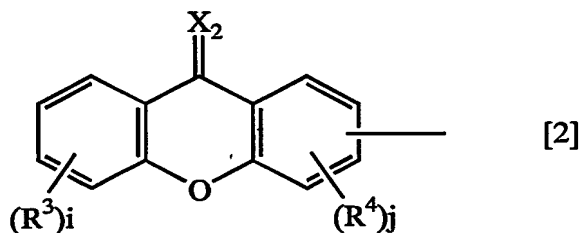


(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。) で示されるものである、請求項 1 に記載のオニウム塩。

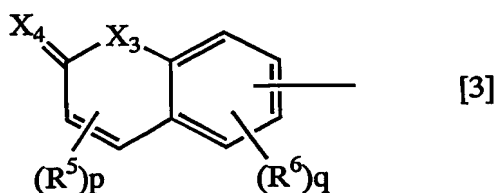
3. ヘテロ環含有オニウム塩が、一般式 [35]



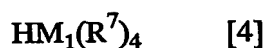
[式中、 R^{26} 及び R^{27} は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式 [2]



(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 i は 0 ～ 4 の整数を表し、 j は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基又は一般式 [3]



- (式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 A_3 は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]



- (式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、 A_3 は、一般式 [36]



- (式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。) で示される無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンである。) で示されるものである、請求項 1 に記載のオニウム塩。

4. A で示される無機強酸由来のアニオンが、硝酸、硫酸、ハロ硫酸、過ハロゲン酸又は一般式 [5]



(式中、 M_2 は半金属原子又は金属原子を表し、 k は 4 又は 6 の整数を表す。) で示される化合物に由来するものである、請求項 2 に記載の塩。

5 5. M_2 で示される、半金属原子が、ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子であり、金属原子が、アルミニウム原子、チタン原子、鉄原子、ニッケル原子、ジルコニウム原子又はガリウム原子である、請求項 4 に記載の塩。

6. A で示される有機酸由来のアニオンが、一般式 [6]



(式中、 R^8 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。) で示されるスルホン酸又は一般式 [7]



10 (式中、 R^9 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。) で示されるカルボン酸に由来するものである、請求項 2 に記載の塩。

7. R が、一般式 [2] で示される基である、請求項 2 に記載の塩。

15 8. 一般式 [2] に於ける X_2 が、酸素原子である、請求項 7 に記載の塩。

9. 一般式 [2] で示される基が、キサントニル基である、請求項 7 に記載の塩。

10. R が、一般式 [3] で示される基である、請求項 2 に記載の塩。

20 11. 一般式 [3] に於ける、 X_3 及び X_4 が酸素原子である、請求項 10 に記載の塩。

12. 一般式 [3] で示される基が、クマリニル基である、請求項 10 に記載の塩。

13. 一般式 [1] で示されるスルホニウム塩が、ジフェニル-(キサントエン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート又

は(クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項 2 に記載の塩。

14. A_3 で示される無機強酸由来のアニオンが、硝酸、硫酸、ハロ硫酸、過ハロゲン酸又は一般式 [5]



5 (式中、 M_2 は半金属原子又は金属原子を表し、 k は 4 又は 6 の整数を表す。) で示される無機強酸に由来するものである、請求項 3 に記載の塩。

15. M_2 で示される、半金属原子が、ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子であり、金属原子が、アルミニウム原子、チタン原子、鉄原子、ニッケル原子、ジルコニウム原子又はガリ

10 ウム原子である、請求項 14 に記載の塩。

16. A_3 で示される有機酸由来のアニオンが、一般式 [6]



(式中、 R^8 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。) で示されるスルホン酸又は一般式 [7]



15 (式中、 R^9 は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。) で示されるカルボン酸由来のものである、請求項 3 に記載の塩。

17. R^{26} 及び R^{27} が、一般式 [2] で示される基である、請求項 3 に記載の塩。

18. 一般式 [2] に於ける X_2 が、酸素原子である、請求項 17 に記載の塩。

19. 一般式 [2] で示される基が、キサントニル基である、請求項 17 に記載の塩。

20. R^{26} 及び R^{27} が、一般式 [3] で示される基である、請求項

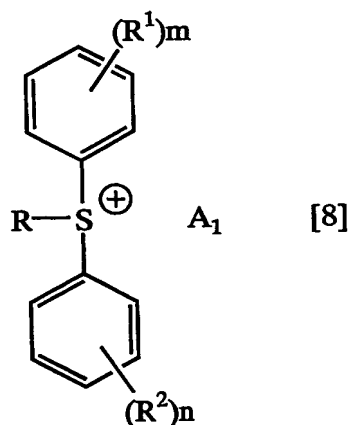
3に記載の塩。

21. 一般式〔3〕に於ける、 X_3 及び X_4 が酸素原子である、請求項20に記載の塩。

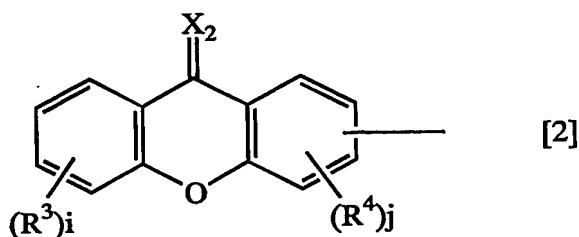
22. 一般式〔3〕で示される基が、クマリニル基である、請求項205に記載の塩。

23. 一般式〔35〕で示されるヨードニウム塩が、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート又はビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項3に記載の塩。

10 24. 一般式〔8〕

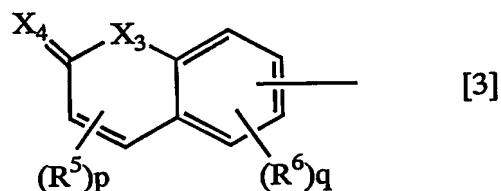


〔式中、Rは、一般式〔2〕

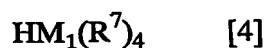


(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 i は0～4の整数

を表し、j は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基又は一般式 [3]



- (式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 m 及び n は夫々独立して 0 ～ 5 の整数を表し、 A_1 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4]



- (式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。) で示されるヘテロ環含有スルホニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤。

25. A_1 が、一般式 [4] で示される化合物又は一般式 [5]



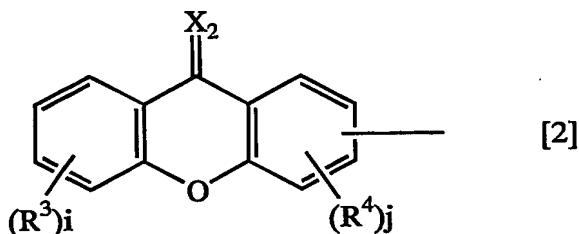
- (式中、 M_2 は半金属原子又は金属原子を表し、 k は 4 又は 6 の整数を表す。) で示される無機強酸に由来するものである、請求項 24 に記載の重合開始剤。

26. 一般式〔8〕で示されるスルホニウム塩が、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート又は(クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項24に記載の重合開始剤。

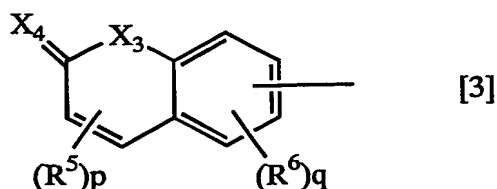
5 27. 一般式〔37〕



〔式中、 R^{26} 及び R^{27} は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式〔2〕



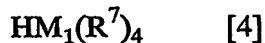
(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 i は0～4の整数を表し、 j は0～3の整数を表す。)で示される基又は一般式〔3〕



(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表

15

し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 A_4 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4]



(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、無機強酸は、一般式 [36]



- 10 (式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。) で示されるものである。) で示されるヘテロ環含有ヨードニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤。

28. A_4 が、一般式 [4] で示される化合物又は一般式 [5]



- 15 (式中、 M_2 は半金属原子又は金属原子を表し、 k は 4 又は 6 の整数を表す。) で示される無機強酸由来のものである、請求項 27 に記載の重合開始剤。

29. 一般式 [37] で示されるヨードニウム塩が、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート又はビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、

- 20 請求項 27 に記載の重合開始剤。

30. 請求項 24 に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、エポキシモノマーの重合方法。

31. 請求項 24 に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、ビニ

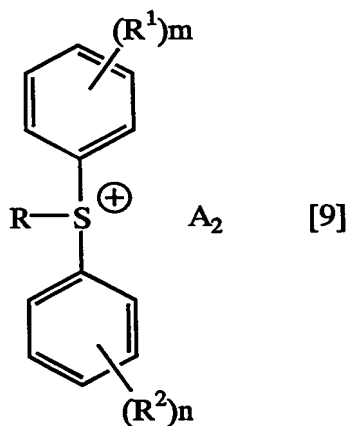
ルエーテルモノマーの重合方法。

32. 請求項27に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、エポキシモノマーの重合方法。

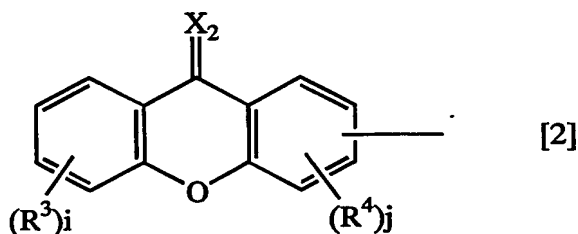
33. 請求項27に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、ビニ

5 ルエーテルモノマーの重合方法。

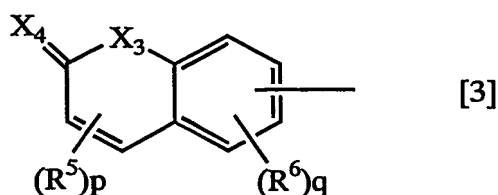
34. 一般式〔9〕



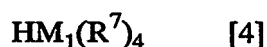
〔式中、Rは、一般式〔2〕



10 (式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 i は0～4の整数を表し、 j は0～3の整数を表す。) で示される基又は一般式〔3〕

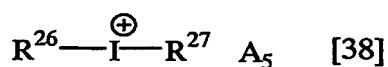


- (式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は 0 ～ 2 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。) で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 m 及び n は夫々独立して 0 ～ 5 の整数を表し、 A_2 は、無機強酸、有機酸又は一般式 [4]

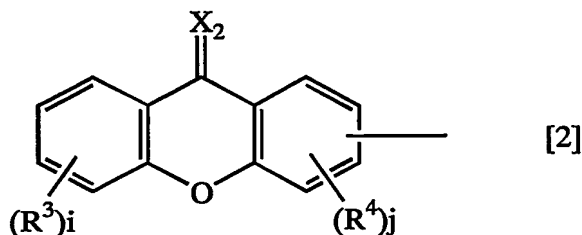


- (式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。) で示されるスルホニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤。
35. 一般式 [9] で示されるスルホニウム塩が、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート又は(クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項 34 に記載の酸発生剤。

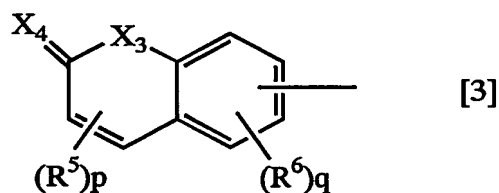
36. 一般式 [38]



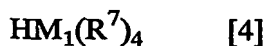
〔式中、 R^{26} 及び R^{27} は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式〔2〕



(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_2 は酸素原子又は硫黄原子を表し、 i は 0～4 の整数を表し、 j は 0～3 の整数を表す。) で示される基又は一般式〔3〕



(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は 0～2 の整数を表し、 q は 0～3 の整数を表す。) で示される基を表し、 A_5 は、無機強酸、有機酸又は一般式〔4〕



(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式〔2〕

又は〔3〕で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式〔2〕又は〔3〕で示される基である場合、無機強酸は、一般式〔36〕

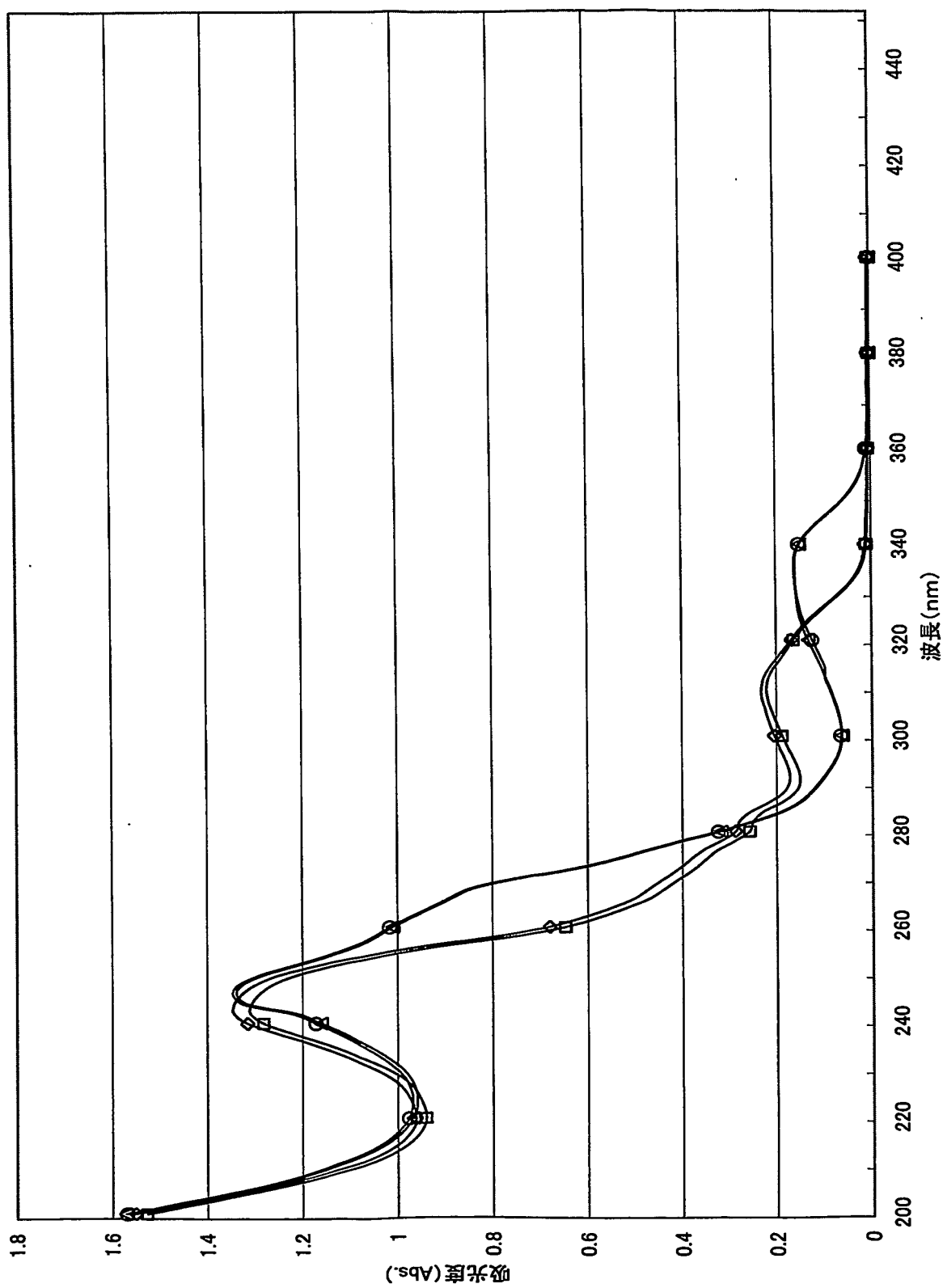


（式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。）で示されるものである。）で示されるヨードニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤。

37. 一般式〔38〕で示されるヨードニウム塩が、ビス(キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート又はビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、
10 請求項36に記載の酸発生剤。

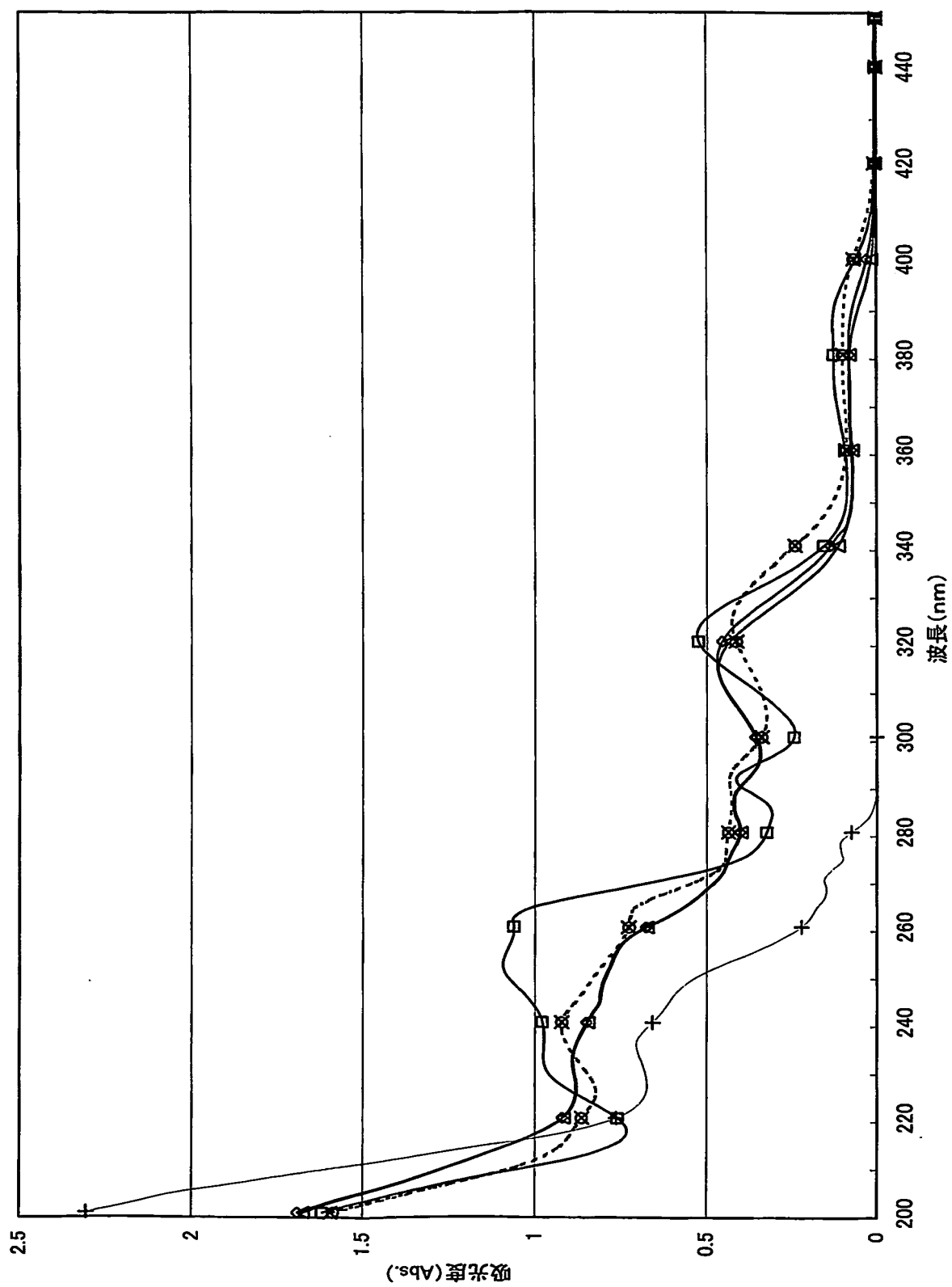
1/4

図 1



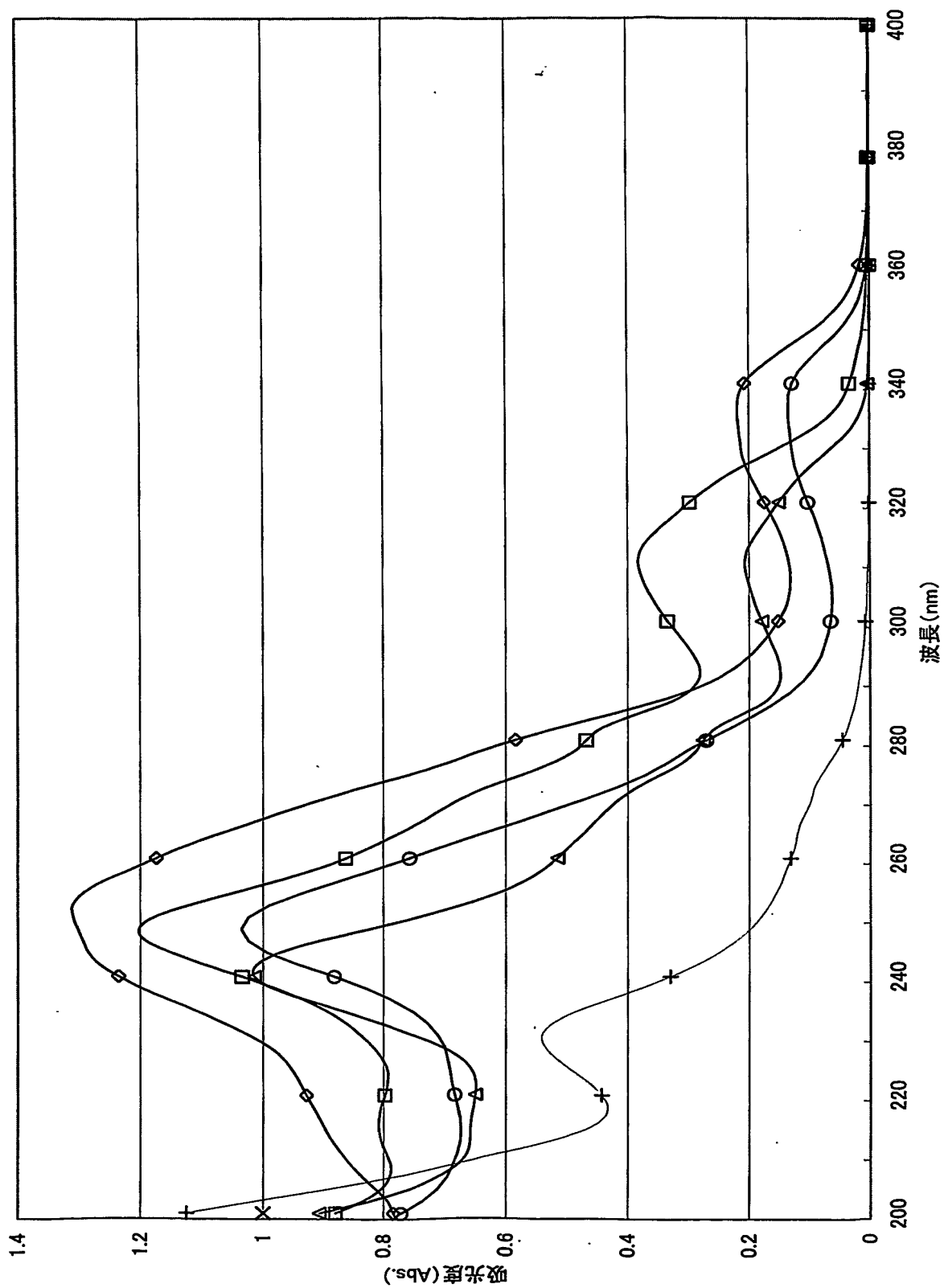
2/4

図 2



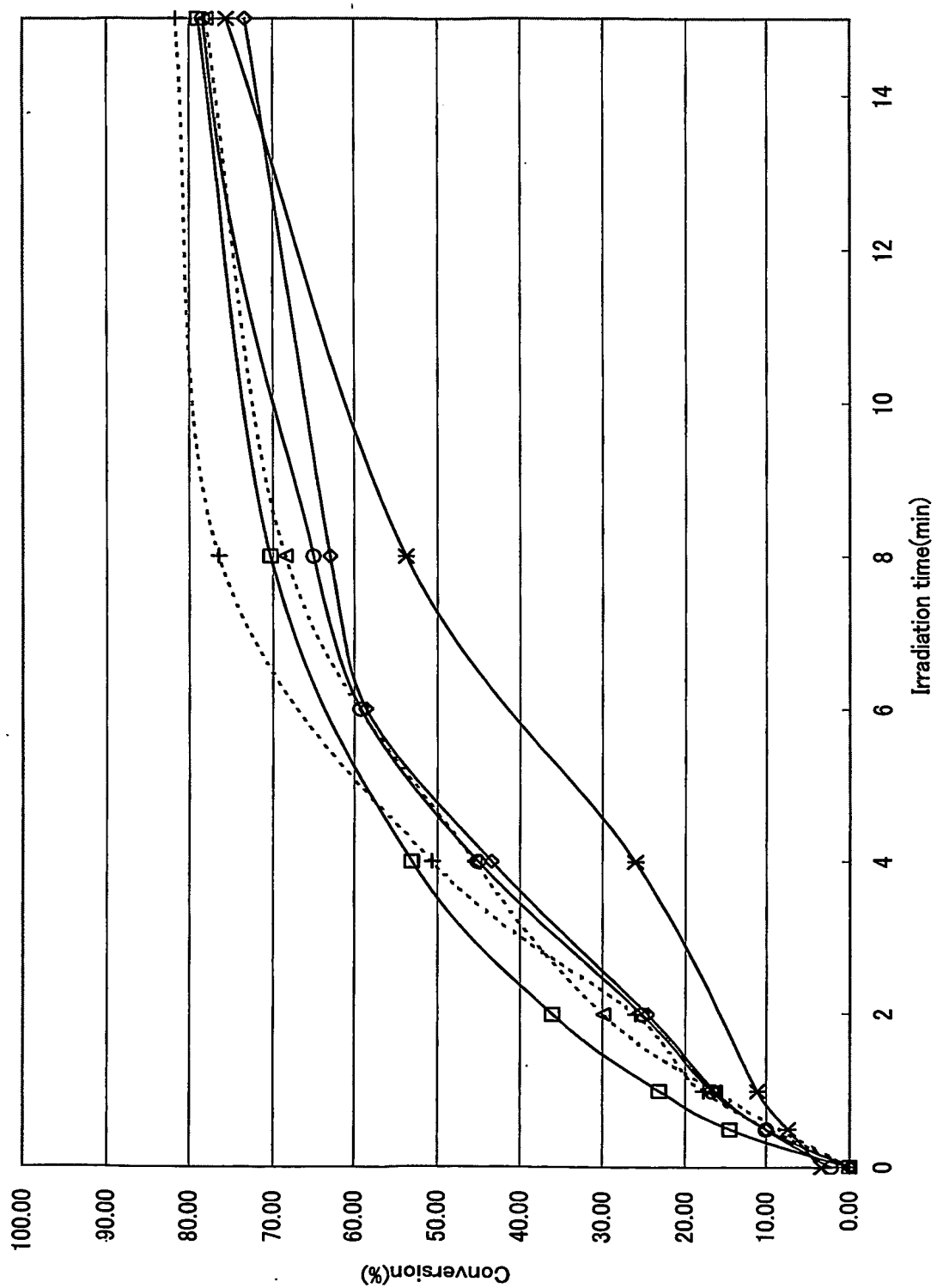
3/4

図 3



4/4

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D311/16, C07D311/86, C08F4/00, C08G59/00, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D311/16, C07D311/86, C08F4/00, C08G59/00, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FARHAN, A. N. et al., 2-and 2, 7-Substituted Iodonium/Diiodonium Salts Derived from Xanthene, Xanth-9-one, Fluorene, and Fluoren-9-one, Polish J. Chem., Vol.71, No.9, pages 1236 to 1245	1-37
A	GB 1516511 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 05 July, 1978 (05.07.78), Full text & JP 50-151997 A Full text & BE 828670 A & DE 2518652 A & FR 2269551 A & DE 2559718 A & DE 2559833 A & GB 1516512 A	1-37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 December, 2002 (19.12.02)	Date of mailing of the international search report 14 January, 2003 (14.01.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1516512 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 05 July, 1978 (05.07.78), Full text & JP 50-151997 A Full text & BE 828670 A & DE 2518652 A & FR 2269551 A & DE 2559718 A & DE 2559833 A & GB 1516511 A	1-37
A	US 4394403 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 19 June, 1983 (19.06.83), Full text & JP 50-158680 A Full text & BE 828841 A & SE 7504888 A & FR 2270269 A & BR 7502814 A & ZA 7502240 A & DE 2520489 A & GB 1491539 A & GB 1491540 A & CH 617711 A	1-37
A	GB 1516351 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 05 July, 1978 (05.07.78), Full text & JP 50-151996 A Full text & DE 2518639 A & FR 2269552 A & DE 2559879 A & GB 1516352 A	1-37
A	GB 1516352 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 05 July, 1978 (05.07.78), Full text & JP 50-151996 A Full text & DE 2518639 A & FR 2269552 A & DE 2559879 A & GB 1516351 A	1-37
A	JP 10-330353 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text (Family: none)	1-37
A	JP 2001-294570 A (NEC Corp.), 23 October, 2001 (23.10.01), Full text & DE 10054550 A & KR 2001051364 A	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10605

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claim 1 relates to heterocycle-bearing onium salts represented by the general formula [1] or [35], but the compounds of the general formula [1] and those of the general formula [35] do not have any common skeleton and are therefore not recognized as relating to a group of inventions.

Thus, this international application includes two inventions, that is, (1) part of claim 1 relating to the general formula [1] and claims 2, 4-13, 24-26, 30, 31, 34, 35 which are considered as being so linked with the part as to form a single general inventive concept, and (2) part of claim 1 relating to the general formula [35] and claims 3, 14-23, 27-29, 32, 33, 36, 37 which
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10605

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

are considered as being so linked with the part as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D311/16, C07D311/86, C08F4/00, C08G59/00, G03F7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D311/16, C07D311/86, C08F4/00, C08G59/00, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	FARHAN, A. N. et al., 2-and 2,7-Substituted Iodonium/ Diiodonium Salts Derived from Xanthene, Xanth-9-one, Fluorene, and Fluoren-9-one, Polish J. Chem., Vol. 71, No. 9, pp. 1236-1245	1-37
A	GB 1516511 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1978. 07. 05, 全文 & JP 50-151997 A, 全文 & BE 828670 A & DE 2518652 A & FR 2269551 A & DE 2559718 A & DE 2559833 A & GB 1516512 A	1-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 12. 02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬下 浩一

4P

2939

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 1516512 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1978. 07. 05, 全文 & JP 50-151997 A, 全文 & BE 828670 A & DE 2518652 A & FR 2269551 A & DE 2559718 A & DE 2559833 A & GB 1516511 A	1-37
A	US 4394403 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1983. 06. 19, 全文 & JP 50-158680 A, 全文 & BE 828841 A & SE 7504888 A & FR 2270269 A & BR 7502814 A & ZA 7502240 A & DE 2520489 A & GB 1491539 A & GB 1491540 A & CH 617711 A	1-37
A	GB 1516351 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1978. 07. 05, 全文 & JP 50-151996 A, 全文 & DE 2518639 A & FR 2269552 A & DE 2559879 A & GB 1516352 A	1-37
A	GB 1516352 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1978. 07. 05, 全文 & JP 50-151996 A, 全文 & DE 2518639 A & FR 2269552 A & DE 2559879 A & GB 1516351 A	1-37
A	JP 10-330353 A (信越化学工業株式会社) 1998. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-37
A	JP 2001-294570 A (日本電気株式会社) 2001. 10. 23, 全文 & DE 10054550 A & KR 2001051364 A	1-37

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1は、一般式[1]又は[35]で示されるヘテロ環含有オニウム塩の発明であるが、一般式[1]と[35]の化合物は共通する骨格を有するものではないし、一群のものとして認識される化合物群であるとも認められない。

したがって、この国際出願には、①請求の範囲1の一般式[1]に関する部分と該部分と単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものと認められる請求の範囲2、4-13、24-26、30、31、34、35と、②請求の範囲1の一般式[35]に関する部分と該部分と単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものと認められる請求の範囲3、14-23、27-29、32、33、36、37の2つの発明があるものと認められる。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.